

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA  
MEDIULUI**

**Ing. ANGELA MAGDA**

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducător științific  
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA  
2009**

**UNIVERSITATEA “POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA  
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA  
MEDIULUI**

**Ing. ANGELA MAGDA**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR  
DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR N-P  
CU BOR**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Conducător științific  
Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA  
2009**

# INTRODUCERE

Creșterea populației globului impune ca prioritate găsirea de metode noi și eficiente în scopul asigurării necesarului de hrană care să satisfacă atât cerințele calitative cât și cele cantitative ale consumatorilor. Asigurarea necesarului de hrană a constituit dintotdeauna o problemă majoră a omenirii care, din păcate nu este încă rezolvată. Totuși, cercetările efectuate în ultimele decenii au oferit și continuă să ofere soluții noi și eficiente acestei probleme. Una dintre aceste probleme o constituie utilizarea îngrășămintelor chimice în cultura plantelor, în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ.

Plantele extrag apa și substanțele minerale din sol, iar oxigenul și carbonul (sub formă de bioxid de carbon) le preiau din aer prin fotosinteză. Din sol plantele consumă cel mai mult azot, fosfor și potasiu. Substanțele minerale nutritive favorizează creșterea și dezvoltarea plantelor și de aceea, ele trebuie să se găsească într-o formă ușor asimilabilă. Dacă aceste substanțe sunt insuficiente sau lipsesc, plantele suferă, se opresc din creștere, fructifică puțin sau deloc și pot pieri. În aceste situații se impune aplicarea îngrășămintelor minerale [1].

Microelementele au un rol foarte important în creșterea și dezvoltarea plantelor. Utilizarea lor contribuie la obținerea unor recolte superioare cantitativ, și mai ales calitativ, protejând totodată plantele și animalele de o serie de boli. De regulă, microelementele sunt necesare în cazul asigurării plantelor cu elemente de bază azot, fosfor și potasiu, deoarece îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor chimice de către plante. Eficiența lor se datorează, în mod deosebit, rolului pe care acestea îl au în procesele de antagonism a ionilor, în cele de oxido-reducere și biocatalitice și faptului că sunt constituenți ai unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Eficiența microelementelor este cu mult mai mare dacă acestea sunt legate chimic de macroelemente [2].

Borul reprezintă unul dintre microelementele indispensabile pentru dezvoltarea armonioasă a plantelor. El se găsește în țesuturile vegetale sub formă de

complecși organo-borici și este asimilat de către plante ca ion  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  sau  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Influențează procesul de formare a organelor de reproducere a plantelor și participă la procesele de respirație. Borul stimulează activitatea unor enzime ca: dehidrogenaza, zaharaza, pectaza, tiozinaza. Este implicat în sinteza acizilor nucleici, a proteinelor și lipidelor. Participă la procesele de oxido-reducere și intervine în metabolismul hidraților de carbon. Borul favorizează o asimilare mai bună a calciului și bioxidului de carbon. Borul reduce toxicitatea unor elemente, cum ar fi cuprul, și favorizează procesul de formare a semințelor.

Lipsa sau insuficiența borului provoacă cloroza, răsucirea frunzelor, îngălbenirea organelor vegetative, oprește procesele de creștere și dezvoltare, scade rezistența plantelor la boli. Îngrășămintele cu bor se pot introduce direct în sol, ca atare sau în amestec cu îngrășămintele de bază.

În acest context, în teza de doctorat, ne-am propus efectuarea unor cercetări privind obținerea și caracterizarea îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor, utilizând ca surse de bor acidul boric și tetraboratul de sodiu pentahidratat.

Cercetările au vizat pe de o parte, stabilirea condițiilor optime de sinteză și, pe de altă parte, investigații de natură structurală care să permită evaluarea măsurii în care produșii obținuți din sinteză pot fi prelucrați ulterior în condițiile industriale caracteristice fosfaților de amoniu. Aceste condiții trebuie să asigure prezervarea proprietăților fizico-chimice și calitățile nutritive ale produșilor.

Analiza termică a fosfaților de amoniu cu conținut de bor, folosind acidul boric, respectiv tetraboratul de sodiu ca sursă de bor, a pus în evidență deplasarea temperaturilor de descompunere spre valori cu atât mai mari, cu cât conținutul în bor a fost mai ridicat. Deplasarea spre valori mai mari a temperaturilor de descompunere termică este un indiciu al stabilității termice a produșilor, și poate fi corelată cu formarea unor combinații chimice stabile între produșii de descompunere termică a fosfaților de amoniu cu bor. Aceste aspecte au determinat orientarea cercetărilor spre identificarea prin analiză structurală a compușilor rezultați prin calcinarea fosfaților de amoniu cu bor la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , care pot constitui noi îngrășăminte cu microelementul bor.

# *PARTEA I*

## **STUDII TEORETICE**

# CAPITOLUL 1

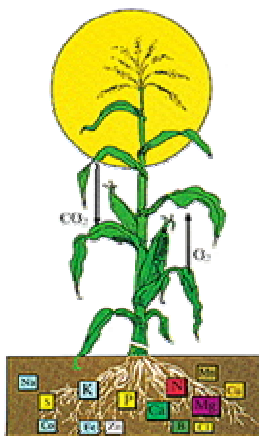
## MACRO - ȘI MICROELEMENTE

### ÎN NUTRIȚIA PLANTELOR

#### 1.1. Generalități

În compoziția plantelor intră un număr de 50-60 elemente, dintre care 17 sunt considerate a fi de primă necesitate pentru creșterea și dezvoltarea lor normală. Acestea sunt extrase din natură după cum urmează:

- din aer: oxigenul și carbonul sub formă de  $\text{CO}_2$  prin fotosinteză.
- din sol: apă, azot, fosfor, potasiu, calciu, magneziu, sulf, fier, cobalt, mangan, zinc, cupru, bor, molibden și clor. Dacă solul este sărac în unul sau mai multe dintre elemente, este necesară aplicarea îngrășămintelor chimice [1, 3, 4-8]



**Figura 1.1.** Proveniența elementelor nutritive pentru plante [8]

Din sol plantele consumă în cantitățile cele mai mari azot, fosfor și potasiu.

Substanțele nutritive minerale trebuie să se găsească în sol într-o formă ușor asimilabilă. Dacă ele lipsesc, sau se găsesc într-o cantitate insuficientă, plantele vor avea de suferit: ele se opresc din creștere, fructifică puțin sau de loc, și pot pieri. În aceste condiții se impune aplicarea lor sub formă de îngrășăminte [1,3, 4].

Elementele nutritive se clasifică în macroelemente și microelemente. Macroelementele se aplică în cantități mari atunci când solul este deficitar în unul sau mai multe dintre ele. Microelementele se aplică doar în cantități mici, atunci când ele lipsesc sau se găsesc în cantități insuficiente în sol. Macroelementele la rândul lor se clasifică în macroelemente primare: N, P, K, necesare în cantități mai mari și macroelemente secundare Mg, S, Ca. [2, 5, 6, 7].

## 1.2. Importanța macroelementelor pentru plante

**Azotul** este un component de bază al proteinelor, care stau la baza proceselor metabolice din plante. De asemenea intră în structura moleculei de clorofilă cu rol important în procesul de fotosinteză. Este factorul determinant în producția recoltelor [3, 4, 7, 8].

**Fosforul** intră în structura acizilor nucleici, jucând un rol esențial în reproducere. Acest element se găsește în cantități apreciabile în fructe și în semințe [5, 6, 9, 10, 11].

Rolul **potasiului** în nutriția plantelor nu este pe deplin elucidat. S-a observat că potasiul stimulează creșterea, contribuie la formarea substanțelor proteice, îmbunătățește rezistența la boli și la acțiunea insectelor [12,13].

**Calciul** mărește rezistența tulpinilor, precum și calitatea fructelor [14].

**Magneziul** este un component de bază al clorofilei, cu rol important în procesul de fotosinteză [6].

**Sulfur** este un component important al moleculei de clorofilă, cu rol în fotosinteză [5].

### 1.3. Importanța microelementelor pentru plante

Microelementele cu importanță în creșterea plantelor sunt: fier, mangan, zinc, molibden, bor, clor și cobalt. [2, 4, 5]. Ele sunt denumite microelemente datorită faptului că necesarul lor pentru nutriția plantelor este mai mic decât al azotului, potasiului, fosforului sau sulfului, dar nu este de loc de neglijat, lipsa lor putând duce la stoparea creșterii plantelor în aceeași măsură în care o face carența în macroelemente.

Prin aplicarea microelementele se obțin recolte superioare, plantele fiind apărate de o serie de boli. Ele potențează asimilarea macroelementelor primare de către plante. Eficiența lor se datorează rolului în procesele de antagonism a ionilor, de oxido-reducere și biocataliză. De asemenea intră în compoziția unor enzime cu rol în metabolismul plantelor. Utilizarea îngrășămintelor cu microelemente necesită o atenție specială datorită barierei foarte înguste între deficiență și exces în nutriția plantelor. Microelementele se aplică în cantități foarte mici, în solurile în care sunt deficitare. Pragul de toxicitate, foarte apropiat de concentrația admisă, se manifestă cu precădere în cazul solurilor cu valori mici spre foarte mici ale pH-ului, de regulă sub valoarea 4,5 [2, 5, 15-17]. Un alt motiv pentru care se impune aplicarea cu precauție a microelementelor este acela că exceptând borul și clorul, ele sunt metale grele, care aplicate în exces duc la contaminarea solului. Un exemplu în acest sens îl reprezintă creșterea concentrației în Cu și Zn din solurile în care s-au cultivat pe termen lung citrice și alte fructe [18].

Un aspect neelucidat pe deplin este legat de modul în care microelementele sunt transportate de la rădăcina care le absoarbe din sol spre organele vitale ale plantei. Conform unor teorii, fierul este transportat ca și cation trivalent complexat cu acid citric [19, 20]. După unele cercetări, acizii organici și aminoacizii pot servi ca liganzi în transportul cationilor. Astfel acidul citric formează complecși atât cu ionul  $\text{Fe}^{3+}$  cât și cu ionul de  $\text{Zn}^{2+}$ , dar nu și cu ionul de  $\text{Mn}^{2+}$ . Ionul  $\text{Cu}^{2+}$  este transportat în plante, în funcție de specia acestora, sub formă de complecși cu acizii asparagic și glutamic [21]. Eficiența microelementelor crește prin utilizarea lor alături de îngrășămintele de bază.



# CAPITOLUL 2

## ROLUL ȘI IMPORTANȚA BORULUI ÎN NUTRIȚIA PLANTELOR

### 2.1. Aprovizionarea solurilor cu bor

Borul se găsește în scoarța terestră, într-o concentrație medie de  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Minereurile de bor se găsesc în principal sub formă de tetraborat de sodiu decahidratat  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (borax), cu aria de răspândire cea mai mare în California și Turcia. Aceste două state sunt principalele furnizoare de minereuri de bor pe plan mondial.

Borul este foarte important pentru dezvoltarea plantelor, motiv pentru care se impune prezența sa în sol și în apele de irigație. Umiditatea solului (precipitațiile anuale și irigațiile), textura acestuia, pH-ul, precum și materiile organice sunt principalii factori care influențează absorbția borului în sol [22]. Borul se găsește în soluțiile din sol sub formă de acid boric, fiind ușor levigat datorită solubilității sale ridicate. Drept urmare, regiuni ale globului, cum ar fi Japonia, China, Statele Unite se confruntă cu o acută lipsă de bor în sol, cauzată de un regim pluvial abundent. [23]. Dimpotrivă, conținutul ridicat în bor din regiunile aride și semiaride, are drept rezultat depășirea limitei lui de toxicitate. Agricultură din Egipt, Australia de Sud, Iordania, Marocul, California și Chile se confruntă cu probleme cauzate de toxicitatea solurilor cu bor în exces.

Ca urmare a levigării și transportului de către apele râurilor, borul s-a acumulat în apele mărilor și în sedimente marine. Apa mării conține în medie 5 ppm bor. Un alt factor care influențează absorbția borului este textura solului. Solurile din apropierea coastelor mărilor și oceanelor au un conținut mai ridicat în bor (30-50

ppm), de 10 până la 50 de ori mai mare decât a solurilor formate din roci eruptive, cu un conținut mediu de 1,6-3 ppm bor. Solurile cu textură grosieră au un conținut mai scăzut în bor decât cele cu textură argiloasă. [17, 24-27].

Un alt factor care influențează aprovizionarea solului cu bor este pH-ul. Solurile cu concentrație optimă în bor au valori ale pH-ului cuprinse în intervalul 5-7 [22, 26].

Substanțele organice din sol, reprezintă sursa principală de bor, drept urmare solurile puternic erodate sau cu conținut scăzut de materie organică sunt de obicei sărace în bor [22, 28].

Borul se reține în sol prin absorbția sa pe particulele minerale și organice, formând precipitate insolubile. Mobilitatea borului în sol și migrarea în medii geochimice diferite este legată de prezența minereurilor, a oxizilor și hidroxizilor de aluminiu și fier, a carbonaților și materiilor organice, precum și de reacțiile de absorbție pe suprafețele minerale [29, 30,31,32].

## **2.2. Rolul borului în nutriția plantelor**

### **2.2.1. Rolul fiziologic al borului**

Primul care a sesizat rolul fiziologic al borului a fost Warington, în 1923, în urma studiilor privitoare la rolul borului în nutriția fasolei de câmp, care moare în lipsa borului, demonstrând rolul borului în revigorarea ei [33]. Cercetări ulterioare au venit să confirme rolul multiplu al borului în nutriția și dezvoltarea plantelor.

Borul se găsește în țesuturile vegetale sub formă de complecși organo-borici și este asimilat de către plante sub formă de ioni de  $H_2BO_4^-$  sau  $B(OH)_4^-$ . Borul formează complecși cu acidul fosfoglicerinic și cu fosfogluconatul-6, înlesnind transportul hidraților de carbon prin membrana celulară. Nu se știe dacă borul intră în componența enzimelor, dar este dovedit rolul său în activitatea unor enzime cum ar fi: dehidrogenaza, tirozinaza, zaharaza. Borul contribuie la transportul hidraților de carbon prin membranele plantelor, la diviziunea și dezvoltarea celulelor și la

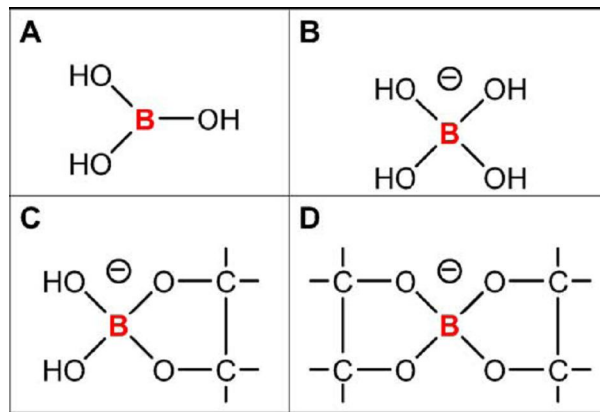
metabolismul auxinei. Cerința plantelor pentru bor este influențată de aprovizionarea lor cu macroelemente. Astfel, echilibrul între absorbția calciului și a borului este indispensabil pentru creșterea normală a plantelor. Când absorbția calciului este foarte scăzută (cazul solurilor puternic acide), plantele devin sensibile față de excesul de bor, din contră, necesarul plantei pentru bor crește sensibil atunci când absorbția calciului este mare. În cazul în care aprovizionarea cu fosfor este pe deplin asigurată, necesarul de bor al plantelor este scăzut, dar crește sensibil în cazul unei absorbții mari de azot nitric. Se pare că ionii de borat și de fosfat, componenți indispensabili ai lichidului celular, se pot interschimba. Borul joacă un rol și în procesele de transformare a albuminelor, în creșterea rezistenței plantelor la acțiunea bacteriilor și în mărirea rezistenței plantelor la secetă și ger [2, 4, 17, 34, 35].

Intră în structura pereților celulari contribuind la integritatea și buna funcționare a membranei celulare. Este implicat în metabolismul acizilor nucleici, a carbohidraților și ai proteinei [2, 23, 36 - 39]. Borul potențează procesul de formare a organelor de reproducere și participă la procesul de respirație [2, 40].

Acidul boric și borații formează complecși reticulați cu o gamă largă de monozaharide și alți compuși care conțin grupări *cis*-diol [23, 36, 41]. Pectinele, componente de bază ale pereților celulari ai plantelor, sunt polizaharide de tipul ramnogalacturonan I și ramnogalacturonan II (RG –II). Kobayashi și colaboratorii au demonstrat pentru prima oară că ramnogalacturonanul II este reticulat de un 1,2 borat-diol diester cu formarea unui dimer ramnogalacturonan II, complex care se presupune că are un rol esențial în structura și funcționarea pereților celulari [23, 42, 43, 44].

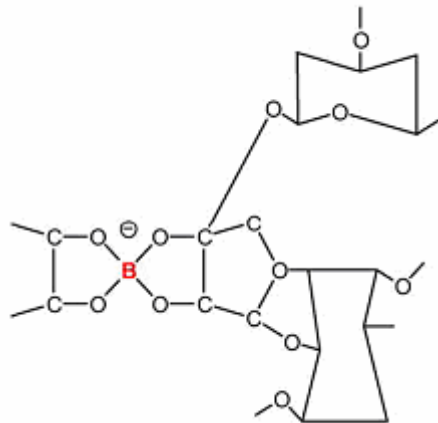
Izolarea și caracterizarea complexului bor-polizaharidă din pereții celulari constituie prima dovadă directă a reticulării borului de către pectine [42].

În figura 2.1. este prezentată structura acidului boric, a ionului de tetraborat, precum și a esterilor lor diolici.



**Figura 2.1.** Structurile chimice ale acidul boric (A), ionului tetraborat (B) și ale diol-esterilor lor (C, D) [36]

În figura 2.2. este prezentată structura chimică a complexului borului cu ramnogalacturanul- II.



**Figura 2.2.** Complexul bor-ramnogalacturan II din pereții celulari ai plantelor [36]

Complexul are un număr mare de grupări *cis*-diol libere care pot lega alți borați. Rolul borului în plante poate fi explicat printre altele prin stabilizarea moleculelor care conțin grupări *cis*-diol, indiferent de funcțiile lor [36].

Cercetări recente au demonstrat rolul borului în fixarea azotului și asimilarea azotatului de către plante [35].

### 2.2.2. Absorbția și transportul borului în plante

Absorbția borului de către plante se face sub formă de acid boric. Borul este prezent în soluția din sol în mai multe forme, dar cea mai comună la valorile de pH

ale solului (5,5-7,5) este forma solubilă, nedisociată a acidului boric  $B(OH)_3$ . După absorbția sa de către rădăcini, borul se acumulează în xilem, pentru a fi transportat spre organele plantelor. La majoritatea speciilor de plante, distribuția borului între organe, precum și simptomele de deficiență și toxicitate indică o mobilitate redusă a microelementului. Astfel, în cazul carenței în bor, acesta este reținut în frunzele mari, mature, în timp ce părți tinere ale plantelor nu sunt alimentate cu suficient bor pentru creștere. S-a demonstrat recent faptul că în plantele care conțin cantități mari de polioli, cum ar fi sorbitolul și manitolul, mobilitatea borului crește semnificativ, datorită formării complexilor, care pot fi transportați de floem [23, 45-47]. La aceste specii de plante, cum ar fi meri, piersici și pruni, s-a observat o distribuție uniformă a borului între diferitele părți ale plantei [23]. Borul este singurul microelement care prezintă mobilitate diferențiată, în funcție de specia de plante: el are o mobilitate redusă în multe specii de plante, fiind în același timp deosebit de mobil în alte specii [47].

### 2.2.3. Carența plantelor în bor

Borul nu prezintă o limită netă între carență și toxicitate. Efectele carenței în bor sunt deosebit de nocive pentru dezvoltarea plantelor. Carența în bor cauzează stoparea alungirii rădăcinilor și a mlădițelor [23, 47]. Din cauza carenței în bor, are de suferit atât cantitatea cât și calitatea recoltelor, inflorescența scade, și plantele nu fructifică. Din aceste motive, pentru o producție agricolă eficientă este necesar aportul de îngrășăminte cu bor [23, 37, 48].

Odată ce borul este asimilat de către plante, el nu trece din țesuturile bătrâne spre cele mai tinere, ci tinde să se acumuleze doar în părțile în care a fost absorbit inițial. Aceasta explică de ce carența în bor începe de obicei în țesuturile mai tinere. În plantele care manifestă carență în bor, țesuturile în creștere nu se dezvoltă normal sau pot muri în timp ce frunzele bătrâne rămân verzi. Datorită faptului că afectează dezvoltarea țesuturilor în creștere, carența în bor provoacă moartea vârfurilor (mugurilor), a punctelor de creștere, a rădăcinilor, și duce la încetarea dezvoltării mugurilor floralii, la înnegrirea și în final la moartea țesuturilor.

La partea vegetativă exterioară simptomele apar îndeosebi la frunzele de la vârf sau de la etajele superioare. Necrozele din vârfurile de creștere sunt cauzate de acumularea auxinei și a fenolilor, cu metabolism dereglat.

În cazul carenței în bor, mai întâi apar pete pe pețiolul frunzelor, caz în care frunzele sunt de un verde închis sau ușor deschis, iar în cazul carenței severe apare cloroza din cauza faptului că sinteza lipidelor este inhibată de un aport insuficient de bor, frunzele se deformează, se răsucesc și se înnegresc. Simptomele de carență în bor seamănă cu cele ale carenței în calciu, cu care borul interacționează în timpul procesului de absorbție. Carența în bor cauzează în același timp o scădere puternică a absorbției fosforului [17, 35, 39, 49-51].

Consecință a aportului insuficient de bor este și modificarea structurii și proprietăților mecanice ale pereților celulari, structurii și funcționării membranelor, având ca rezultat afectarea proceselor metabolice și fiziologice ale plantelor [52].

Unele culturi sunt mai sensibile, altele mai puțin sensibile la deficitul în bor. În continuare se prezintă simptomele de carență la o serie de plante.

*Soia* prezintă o sensibilitate scăzută la carența în bor. Cercetări experimentale au demonstrat că fertilizarea culturilor de soia cu bor duce la obținerea de recolte cu semințe mai mari decât recoltele la care se manifestă carența în bor [53].

*Sfecla de zahăr*. Primele simptome de carență apar în cazul frunzelor tinere. Ele devin mai mici și clorotice, iar pețiolul mai fragil. În caz de carență severă, intervine fenomenul de deformare a frunzelor [54]. Borul influențează calitatea recoltei. Aport optim în bor are drept consecință creșterea conținutului în zahăr [55].

*Pomi fructiferi*. În cazul merilor, lipsa borului duce la obținerea de fructe cu aspect de plută. Pe fruct apar pete rotunde verzui. Aportul optim de bor duce la obținerea de fructe mari, intens colorate [56]. La alți pomi fructiferi, în lipsa borului, fructele sunt crăpate, mugurii nu se deschid în floare, sau fructele și semințele nu ajung la maturitate. Coaja fructelor devine clorotică [53].

*Cartofii*. În cazul carenței în bor, plantele au o masă redusă. În caz de carență severă, este împiedicată creșterea frunzelor. Lipsa borului are drept principală cauză scăderea atât a calității cât și a cantității tuberculilor.

*Mazărea, linte și năutul* nu prezintă sensibilitate ridicată la bor. Doar în caz de deficiență severă se observă deformarea mlădițelor [53].

*Vița de vie.* În caz de lipsă de bor, apare cloroza frunzelor, iar producția în ciorchini este scăzută. În cazul deficienței severe, ciorchinele se usucă, rămânând doar tulpinile sale, cu câteva resturi de boabe[53, 57].

*Bumbacul.* În lipsa borului, plantele au o tulpină mică și deformată, iar producția în bumbac este scăzută [53, 58].

#### **2.2.4. Toxicitatea borului pentru plante**

Toxicitatea borului ridică probleme recoltelor pe arii extinse din Australia, Africa de Nord, Asia de Vest fiind specifică solurilor alcaline și a unei clime foarte secetoase. În plus o concentrație mărită de bor în sol este consecința unei fertilizări excesive și/sau irigații cu ape cu un conținut foarte ridicat în bor.

Concentrația în bor mai mare decât limita de toxicitate exercită influențe negative asupra metabolismului, reduce diviziunea celulară la nivelul rădăcinilor, scade conținutul de clorofilă din frunze. De asemenea, plantele expuse unor concentrații excesive de bor suferă o inhibare a elongării rădăcinilor.

Acumularea borului începe de la bază spre vârf, ceea ce are drept consecință apariția simptomelor tipice de toxicitate (cloroza și/sau necroza ) la nivelul frunzelor bătrâne [35, 59 - 60].

În cazul unor regiuni semiaride sau aride, sau la irigarea cu ape bogate în bor și săruri, plantele sunt supuse unui stres simultan, cauzat de exces de bor și sare. Cercetări recente au demonstrat faptul că acțiunea combinată a toxicității borului și salinității ridicate cauzează efecte toxice asupra creșterii plantelor mai puțin severe în comparație cu acțiunea celor doi factori separați, ceea ce sugerează o diminuare a absorbției borului în prezența clorurilor și a clorurilor în prezența borului [61].

# CAPITOLUL 3

## ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU BOR

### 3.1. Eliminarea deficitului de bor

Eliminarea deficitului de bor din soluri se face prin aprovizionarea acestora cu îngrășăminte, cu un aport de 0,5-15 kg bor/hectar, în perioada de creștere a plantelor. Absorbția borului în plante depinde de caracteristicile solului, ploi acide sau nu, umiditate, și a metodelor de aplicare a îngrășămintelor. Borul poate fi aplicat sub forma unor îngrășăminte solide (granulate sau sub formă de pulbere) sau lichide (sub formă de soluții sau sprayuri). În acest din urmă caz, se utilizează produse rafinate cu solubilitatea foarte mare (borax, tetraborat de sodiu pentahidratat) [62, 63, 64]. Principalii compuși ai borului utilizați ca surse de bor sunt prezentați în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Principalii borați cu utilizare în agricultură [64]

Tip produs	Formula chimică	Denumirea	B (%)
<b>Rafi-nate</b>	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tetraborat de sodiu pentahidratat	14,9
	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Solubor	20,8
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Tetraborat de sodiu decahidratat	11,3
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Tetraborat de sodiu anhidru	21,4
	$\text{B}(\text{OH})_3$	Acid boric	17,5
<b>Mine-reuri măci-nate</b>	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Colemanit	Variabil
	$\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ulexit	Variabil
	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Datolit	Variabil
	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Hidroboracit	Variabil
	$2 \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ascharit	Variabil



Există două categorii principale de compuși ai borului utilizați în agricultură: compușii rafinați, complet solubili, care pot fi aplicați fie sub formă de soluție, fie în stare solidă și mineralele măcinate cu conținut de steril insolubil și proprietăți fizico-chimice variabile. Boraxul și acidul boric se dizolvă rapid în sol, fiind ușor asimilabile de către plante, dar borul neasimilat este levigat. Tetraboratul de sodiu pentahidratat se dizolvă mai lent ca cel decahidratat, și mai rapid ca tetraboratul anhidru, fără a exista o dovadă că diferențele de solubilitate prezintă interes pentru agricultură, pentru că odată trecute în soluție, cele trei forme de hidratare ale tetraboratului de sodiu sunt identice din punct de vedere chimic.

Cele două minerale măcinate de colemanit și ulexit sunt folosite doar pentru aplicări la sol, de regulă sub formă de îngrășăminte compuse NPK sau PK.

În țările din spațiul ex sovietic și în țările Europei de Est, așaritul și hidroboracitul s-au utilizat în scopul fabricării îngrășămintelor cu bor. În urma cercetărilor efectuate de către Ewens și S.P.McGrath s-a pus în evidență faptul că hidroboracitul este o sursă satisfăcătoare de bor dacă este folosit ca atare. În 1983 Scherer arată că datolitul fin divizat poate fi o sursă prețioasă de bor pentru lucernă și trifoiul roșu. În scopul creșterii solubilității în acid citric a datolitului, s-a recurs la calcinarea minereului de datolit (Polak și Boronkova, 1958). Katalimov și Churbanov (1959) au propus folosirea boratului de magneziu obținut în urma reacției dintre acidul boric și hidroxidul de magneziu, ca sursă de bor[37].

Nu există rezultate concludente cu privire la eficacitatea diferitelor minereuri mărunțite în asigurarea conținutului în bor. Astfel de exemplu, ulexitul  $\text{Na}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  este folosit drept un borat cu acțiune lentă în agricultura din Noua Zeelandă, pe când în Brazilia acțiunea sa se consideră a fi mai mult sau mai puțin identică cu cea a boraxului decahidratat. În general s-a demonstrat faptul că particulele fine de ulexit au un comportament similar cu boraxul, atât încorporate în sol, cât și aplicate la suprafața lui. Pe de altă parte, particule mari de ulexit neîncorporat vor avea un efect de durată, dar în același timp extracția inițială de bor va fi și ea de mai lungă durată. În cazul colemanitului,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , situația este asemănătoare, dar diferă prin aceea că el este mai puțin reactiv decât ulexitul. În același timp s-a dovedit faptul că minereul de colemanit neîncorporat, mai ales cel

granulat, constituie o sursă de bor mai puțin eficientă, cel puțin în cazul recoltelor anuale [37].

## 3.2. Compușii oxigenați ai borului

Până în prezent s-au identificat un număr de aproximativ 230 borați naturali, dar ținând cont de progresele din chimia analitică, de perfecționarea tehnicilor de difractometrie de radiații X, se anticipează descoperirea unor noi compuși oxigenați ai borului. În pofida numărului mare de compuși naturali, la care se adaugă combinațiile sintetizate în laborator, doar un număr restrâns de borați au aplicații practice, și un număr și mai restrâns sunt utilizați ca îngrășăminte în agricultură, după cum s-a arătat în tabelul 3.1 [65].

### 3.2.1. Caracteristici generale

#### 3.2.1.1. Structura cristalină a boraților

Până în prezent, nu există date despre structura cristalină a tuturor boraților cunoscuți. Cu toate acestea, cercetările efectuate permit elucidarea structurii unui număr important de borați. Borul formează legături deosebit de puternice cu oxigenul. În natură, borul este întotdeauna legat covalent de oxigen. Borul prezintă un potențial de ionizare foarte ridicat. În schimb, legăturile covalente prezintă o importanță majoră în formarea combinațiilor chimice [66-68].

Atomul de bor este coordonat fie de trei, fie de patru atomi de oxigen, formând grupări plane  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , respectiv tetragonale  $[\text{BO}_4]^{5-}$ , cele două specii putând apărea în același cristal. Grupările plane posedă în general electroni de valență bine localizați, pe când grupările tridimensionale au electroni de valență mai puțin localizați [69, 70]. Structura celor două grupări este prezentată în figura 3.1.



**Figura 3.1.** Prezentarea schematică a structurii plane  $[\text{BO}_3]^{3-}$  (a) și tetraedrice  $[\text{BO}_4]^{5-}$  (b) [69]

Mulți borați conțin grupări OH legate direct de bor. Borații cristalini sunt compuși din atomi de bor, oxigen, metale și hidrogen. Ei mai pot conține molecule de apă, și grupări hidroxilice. Elementele de bază care formează structura cristalină a boraților sunt grupările  $\text{B}\text{O}_3$ , respectiv  $\text{B}\text{O}_4$  ( $\text{O} = \text{O}^{2-}$ , OH) constituite în complexe moleculare, celulele elementare, care se prezintă sub formă de poliedri izolați sau polianioni de complexitate diferită, lanțuri infinite, straturi infinite sau schelete infinite. Sarcina negativă a poliedrilor bor-oxigen este compensată de cationi de Ca, Mg, K, Na, care ocupă pozițiile interstițiale în structura boraților. Borații naturali au în componența celulelor elementare 1-12 atomi de bor, în timp ce unii compuși sintetici conțin 12 sau mai mulți atomi de bor .

În general, formarea poliionilor este guvernată de următoarele reguli de bază:

- un atom de bor este legat fie de trei atomi de oxigen, cu formarea unei structuri plane, triunghiulare, fie de patru atomi, cu formarea unei structuri tetraedrice
- polianionii sunt formați prin punerea în comun a colțurilor acestor structuri B—O triunghiulare respectiv tetraedrice, astfel încât să rezulte un grup izolat cu sarcină negativă mică
- în cazul polianionilor hidratați, atomii de oxigen care nu sunt legați de doi atomi de bor, vor reacționa cu câte un atom de hidrogen, formând grupări hidroxilice.
- grupările izolate pot polimeriza pentru a forma lanțuri infinite, cu eliminare de apă [71, 72]:



meyerhofferit                      colemanit

În toate cazurile de borați, exceptând mono-și diborații, grupările B—O tind să formeze unități structurale ciclice, permițând electronilor să rezoneze în jurul ciclurilor, cu efectul întăririi legăturilor [73].

În borații anhidri predomină ionii  $\text{BO}_3^{3-}$  și  $\text{B}_3\text{O}_6^{9-}$ , lanțul infinit  $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ , și rețelele de  $\text{B}_6\text{O}_{12}^{12-}$  și  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  legate între ele prin atomi de oxigen comuni.

Borații hidratați conțin și ei polianioni în rețeaua cristalină. Borații cristalini conținând același număr de atomi de bor în poliedrul bor-oxigen diferă adeseori prin numărul de moli de apă. Moleculele de apă sunt liganzii cei mai adecvați pentru majoritatea cationilor. Între conținutul de apă și gradul de polimerizare a celulelor elementare există o strânsă dependență. Structurile izolate de borați conțin cantitatea cea mai mare de apă de cristalizare. Cu scăderea cantității de apă de cristalizare are loc legarea celulelor elementare în lanțuri și apoi în structuri stratificate; în cazul absenței totale a moleculelor de apă se formează rețele infinite [71].

### 3.2.1.2. Descompunerea termică a boraților

Descompunerea termică a boraților hidratați se realizează în două etape:

- formarea moleculelor libere de apă ca rezultat al desprinderii din rețeaua cristalină (deshidratare), sau ca rezultat al îndepărtării grupărilor OH (dehidroxilare);
- eliberarea moleculelor de apă spre exteriorul structurii mineralului.

Aceste procese nu au loc întotdeauna simultan. În cazul descompunerii boraților ele sunt adeseori independente (colemanit și borax) sau coincid doar parțial (pandermit, ulexit, kaliborit, kernit).

Moleculele de apă formate în prima etapă a descompunerii termice se rețin integral în porii rețelei cristaline a colemanitului și boraxului și doar parțial în pandermit și ulexit sau se acumulează dealungul micro-și macrodefectelor de rețea cristalină, sub formă de apă aflată în stare gazoasă.

Odată cu creșterea temperaturii, are loc o creștere a presiunii interne exercitate de moleculele de apă care are ca efect ruperea rețelei cristaline și desprinderea apei din rețea. Drept urmare, descompunerea termică a boraților este influențată de presiunea internă exercitată de produșii de reacție aflați în stare gazoasă incluși în rețeaua lor cristalină.

Eliberarea explozivă a apei din rețea are loc în borații cu cristale mari, bine dezvoltate (borax, colemanit), care frânează desprinderea moleculelor gazoase. În aceste minereuri, ruperea legăturilor slabe de hidrogen și desprinderea din rețeaua cristalină a moleculelor de apă nou formate are loc la temperaturi diferite. În rețelele cu cristale fine, reținerea produșilor de descompunere este mai puțin probabilă, în consecință procesele formării, respectiv a eliberării lor din rețea au loc simultan și într-un mod mai puțin violent (pandermit, ulexit).

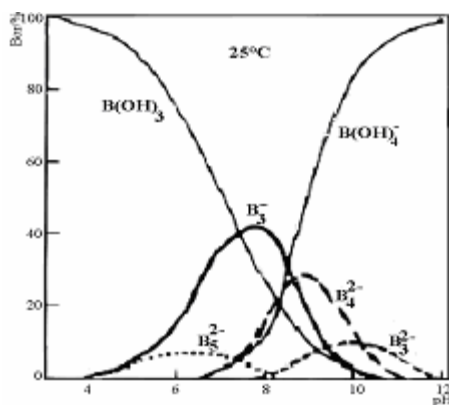
Modalitatea de desprindere a vaporilor de apă din rețeaua cristalină depinde și de densitatea boratului, ca măsură a defectelor de rețea prin care vaporii de apă se pun în libertate. Un alt factor determinant al modului în care are loc descompunerea termică este tăria legăturilor chimice din structura mineralului. În borații cristalini, sarcina negativă a anionului complexului bor-oxigen este compensată de sarcina pozitivă a cationului. Procesul de descompunere termică a boratului începe la o temperatură cu atât mai ridicată cu cât tăria legăturilor dintre cationul metalic și gruparea anionică este mai mare. În cazul boraților de calciu și de magneziu descompunerea termică începe la temperaturi mai ridicate, datorită tăriei mari a legăturilor dintre cationi și liganzii negativi și valorilor ridicate ale forțelor electronegative caracteristice ionilor de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$ . Pe de altă parte, în cazul boraților metalelor alcaline, descompunerea termică începe la temperaturi mai scăzute, datorită tăriei mai mici a legăturilor dintre cationi și anionii complexului bor-oxigen.

În timpul descompunerii termice a boraților hidratați, ordinea în care decurg procesele de deshidratare și dehidroxilare diferă în funcție de natura boratului. Fenomenul este pus pe seama diferenței de lungime a legăturilor de hidrogen care există în structura boraților. Legăturile de hidrogen, care leagă moleculele de apă din structura insulară a ulexitului și a boraxului sunt considerabil mai lungi; datorită faptului că aceste legături sunt mai slabe, motiv pentru care în timpul încălzirii acestor

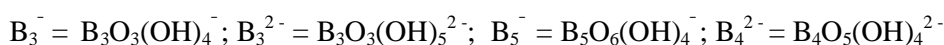
minereuri moleculele de apă se desprind primele, înaintea grupărilor OH. În minereurile cu structură în lanț (colemanit, kaliborit) moleculele de apă sunt legate de cristal prin legături de hidrogen mai scurte, în comparație cu lungimile unor legături similare corespunzătoare grupărilor OH. În consecință, ele se rup după desprinderea grupărilor OH [71].

### 3.2.1.3. Soluțiile de acid boric și de borați

Soluțiile de acid boric de concentrație mai mică de 0,1M sunt formate din moleculele monomere de  $B(OH)_3$ . Baza conjugată a acidului boric în soluție apoasă este ionul de tetrahidroxiborat  $B(OH)_4^-$ , cunoscut și sub numele de metaborat [66, 74-84]. Această specie reprezintă anionul principal în soluțiile boraților metalelor alcaline (1:1), cum ar fi metaboratul de sodiu,  $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ . În soluții mai concentrate predomină poliborații. Astfel, pe lângă speciile monomere de  $B(OH)_3$  și  $B(OH)_4^-$ , în soluțiile concentrate are loc formarea de poliborați, cum ar fi:  $B_3O_3(OH)_4^-$ ,  $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ ,  $B_5O_6(OH)_4^-$  și  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ . Distribuția lor relativă în funcție de pH-ul soluției este prezentată în figura 3.2. Din figură rezultă că speciile care conțin un număr de trei, patru, sau cinci atomi de bor, se găsesc în concentrații mari la valori intermediare ale pH-ului. Raportul dintre sarcina totală a anionului și numărul de atomi de bor/ion crește odată cu creșterea valorii pH-ului.



**Fig. 3.2.** Distribuția speciilor polianionilor de borați în soluție apoasă [85]



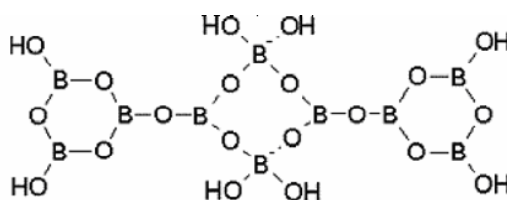
Polianionii prezenți în soluție au analogi structurali în sărurile cristaline de borați. Investigații ale soluțiilor de borați prin metode  $^{11}B$  RMN, respectiv Raman au

confirmat prezența a trei dintre speciile mai sus menționate: triboratul  $B_3O_3(OH)_4^-$  (4), tetraboratul  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  (5), și pentaboratul  $B_5O_6(OH)_4^-$  (6) [73].

Prin analize RAMAN s-a demonstrat faptul că soluții foarte concentrate, obținute prin dizolvarea boratului de sodiu în apă la 20°C, la un pH de 6,9 conțin pe lângă speciile de poliborați prezentate mai sus, ioni poliborați cu masă mai mare:

$B_7O_8(OH)_7^{2-}$ ,  $B_8O_{10}(OH)_6^{2-}$ ,  $B_8O_8(OH)_{10}^{2-}$ ,  $B_9O_{10}(OH)_9^{2-}$ ,  $B_{10}O_{12}(OH)_8^{2-}$ ,  $B_{11}O_{14}(OH)_7^{2-}$ ,  $B_{12}O_{16}(OH)_6^{2-}$ ,  $B_{13}O_{18}(OH)_5^{2-}$ ,  $B_{14}O_{20}(OH)_4^{2-}$ ,  $B_{15}O_{22}(OH)_3^{2-}$ .

Aceleași cercetări au dat ca posibilă structura prezentată în figura 3.3. pentru anionul  $B_{10}O_{12}(OH)_8^{2-}$ :



**Figura 3.3.** Structura propusă pentru ionul  $B_{10}O_{12}(OH)_8^{2-}$  [86]

## 3.2.2. Acidul boric

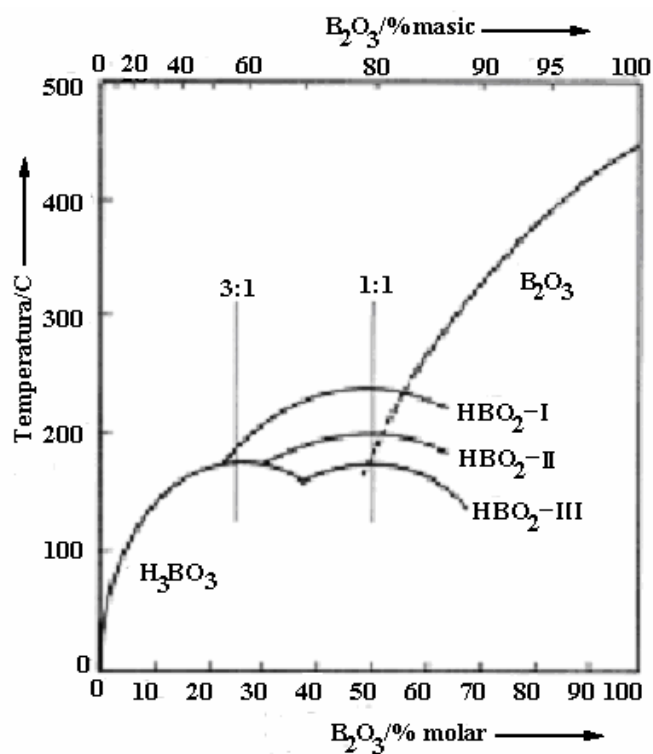
### 3.2.2.1. Forme de acid boric. Structură

Denumirea de acid boric este adeseori asociată cu acidul ortoboric, singura formă a acidului boric cu importanță economică, întâlnit în natură sub forma mineralului numit sassolit. O altă formă sub care se prezintă acidul boric este acidul metaboric. Acidul boric cristalizează din soluție apoasă sub formă de foițe albe, incolore, grase la pipăit. Prezintă o structură cristalină stratificată, formată din planuri paralele, constituite din molecule trigonale de  $B(OH)_3$ , plane și ele din cauza hibridizării  $sp^2$ , legate între ele prin legături de hidrogen. Straturile paralele sunt legate prin forțe van de Waals. Aceasta explică proprietatea de a cliva a cristalelor de acid ortoboric și de a prezenta nuanțe sidefii.

Acidul ortoboric (temperatura de topire 170,9°C) pierde apă prin încălzire lentă și formează acidul metaboric,  $HBO_2$ , care poate exista în trei forme cristaline. Forma ortorombică  $\alpha$ ,  $HBO_2$ -III ( $d= 1,784 \text{ g/cm}^3$ , p.t.=176°C) se formează în jurul

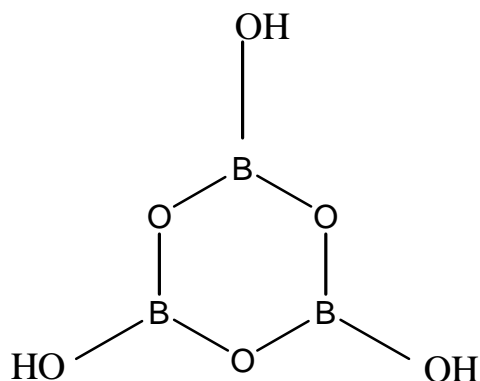
temperaturii de 130°C. După dispariția  $H_3BO_3$  rezidual la temperaturi de până la 160°C, are loc formarea unei forme macrocristaline monoclinice  $HBO_2$ -II, numită forma  $\beta$  ( $d = 2,044 \text{ g/cm}^3$ , p.t. = 201°C). La temperaturi mai înalte (200-250°C) se formează un lichid cu o vâscozitate mare, din care cristalizează lent  $HBO_2$ -I cubic, forma  $\gamma$  ( $d = 2,486 \text{ g/cm}^3$ , p.t. = 236 °C). Această din urmă formă cristalină, cea mai stabilă a acidului metaboric cu o umiditate remanentă de aproximativ 1%, se constituie în nuclee de cristalizare a  $B_2O_3$ .

Cele trei forme cristaline ale acidului metaboric sunt puse în evidență în diagrama de fază a solubilității  $B_2O_3$ - $H_2O$ , figura 3.4.



**Fig. 3.4.** Diagrama de solubilitate a sistemului  $B_2O_3$ - $H_2O$  [73, 87]

Unitatea de bază a  $HBO_2$ -III este un inel trimeric și constă doar din unități trigonale plane de  $BO_3$ :



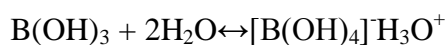


HBO<sub>2</sub>-I constă doar din unități structurale BO<sub>4</sub> tetraedrice, în timp ce HBO<sub>2</sub>-II are la bază atât unități structurale trigonale, cât și tetraedrice într-un raport molar de 2:1. HBO<sub>2</sub>-III poate exista într-o anumită proporție și sub formă de trimer în faza de vapori, dar spectrele în IR indică specia monomeră O = B — OH ca fiind predominantă în fază gazoasă.

Entalpiile standard de formare a acidului ortoboric, respectiv a celor trei forme ale acidului metaboric sunt:  $\Delta H_f^0 = -1094,3$  kJ/mol pentru B(OH)<sub>3</sub>; -804,04kJ/mol, pentru HBO<sub>2</sub>-I; -794,25 kJ/mol pentru HBO<sub>2</sub>-II; -788,77 kJ/mol pentru HBO<sub>2</sub>-II [2, 73, 87-90].

### 3.2.2.2. Proprietăți

Acidul boric este un acid monobazic foarte slab în soluție apoasă [67]. Aciditatea se datorește reacției cu apa, și nu cedării unui proton. Astfel ia naștere un hidroxianion în care borul are numărul de coordinație 4:



Solubilitatea acidului boric în apă crește pronunțat cu creșterea temperaturii, precum și în prezența unor săruri, cum ar fi: KCl, KNO<sub>3</sub>, RbCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pe când în prezența altor săruri precum: LiCl, NaCl, și CaCl<sub>2</sub> solubilitatea scade. Solubilitatea acidului boric în apă este prezentată în tabelul 3.2 .

**Tabelul 3.2.** Solubilitatea în apă a acidului boric[73].

Temperatura/°C	B(OH) <sub>3</sub> % masic	Temperatura/°C	B(OH) <sub>3</sub> % masic
-0,76	2,47	60	12,97
0	2,52	70	15,57
10	3,49	80	19,10
20	4,72	90	23,27
30	6,23	100	27,53
40	8,08	103	29,27
50	10,27		

Acidul boric se comportă în soluțiile apoase ca un acid monobazic foarte slab,  $pK_a = 9,23$  la  $25^\circ\text{C}$ . Scăderea pH-ului soluțiilor apoase de acid boric cu creșterea concentrației se explică prin formarea speciilor de poliborați. Pe de altă parte, pH-ul soluțiilor de acid boric crește cu creșterea temperaturii.

Acidul boric reacționează cu polioli, cu formarea de complecși anionici, la pH neutru [91-95]. Stabilitatea complecșilor formați depinde de tipul grupării diolice, adică 1,2 sau 1,3 diol. În cazul în care grupările  $-\text{OH}$  sunt orientate astfel încât să corespundă parametrilor structurali ai borului tetracoordinat, are loc formarea unui complex puternic [96, 97].

Așa cum s-a arătat în paragraful 2.2.1 reacțiile de complexare ale acidului boric, respectiv a boraților, stau la baza absorbției și fixării borului în plante. Reacțiile de complexare stau și la baza utilizării schimbătorilor de ioni selectivi în procesul de extracție a borului din apă [98-100].

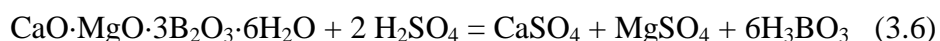
### 3.2.2.3. Obținerea acidului boric

Acidul boric se obține pe cale industrială din minereuri de borați [2,4]: așaritul  $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  [101, 102], hidroboracitul  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [102], caliboritul  $\text{HKMg}_2[\text{B}_{12}\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [103], datolitul  $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , colemanitul  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [104-106].

Minereurile de borați sunt prelucrate inițial termic, după care sunt extrase cu apă. Fiecare tip de minereu se calcinează la temperatură optimă în scopul realizării unui grad de extracție cât mai ridicat [2, 107].

#### Obținerea acidului boric din borați de magneziu

Descompunerea așaritului și a hidroboracitului cu acid sulfuric are loc conform reacțiilor de mai jos:



Impuritățile din minereuri reacționează cu acid sulfuric, rezultând sulfați. Sulfatul de calciu precipită total, iar ceilalți sulfați trec în soluție. Viteza de descompunere a așariturii crește odată cu creșterea temperaturii, până la 80°C, după care tinde spre o valoare constantă.

Condițiile optime de descompunere a așariturii sunt: temperatura mai mare decât 80°C (de obicei 95°C), cantitatea de acid sulfuric 85-90% față de cea teoretică (raportată la oxizii MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> legați în sulfați), timp de agitare 30-60 minute, diametrul particulelor 2 mm. La finalul procesului, masa de reacție trebuie să aibă o aciditate liberă de 0,2-0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, condiții în care gradul de extracție a borului este de 98-99,5%.

În cazul unei acidități crescute, are loc o descompunere în proporție mai mare a impurităților, acidul boric se spală mai greu. În cazul în care aciditatea este mai scăzută, gradul de extracție a borului este mai mic.

Hidroboracitul se descompune ușor cu acid sulfuric. Viteza procesului de descompunere crește până la 60°C și tinde către o valoare constantă. El se descompune mult mai ușor decât ceilalți componenți ai minereului [2, 102].

### **Obținerea acidului boric din datolit**

Datolitul 2CaO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O se descompune ușor cu ajutorul acizilor. Cel mai indicat este acidul sulfuric, pentru că se separă sub formă de CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. La prelucrarea cu acid sulfuric, datolitul se descompune repede și complet (96-100%, la 95°C, timp de 60 minute), iar celelalte minereuri mai încet și numai parțial. Gradul de extracție al borului din minereu este de peste 90% [2, 102].

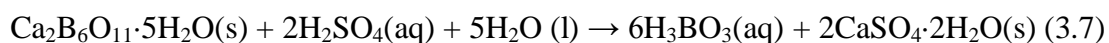
### **Obținerea acidului boric din borați de sodiu**

Borații care au un conținut în Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> de 72-73,5% [108] se tratează cu apă și acid sulfuric. După dizolvarea boraților, pH-ul masei de reacție scade la sfârșitul reacției până la 6,9. Temperatura procesului este de 93-100°C. Masa de reacție se filtrează, după o răcire prealabilă la 23-35°C, iar cristalele de acid boric se usucă la

50°C. Produsul obținut se macină într-o moară cu bile și se ambalează. Randamentul în acid boric este de 82,5-93%, iar puritatea produsului finit este de 99,5%. [2].

### **Obținerea acidului boric din colemanit**

Metoda este utilizată pe scară largă în Turcia, unde se află cel mai mare zăcămint de colemanit din lume, în regiunea Bigadic. Acidul boric se obține prin tratarea colemanitului cu acid sulfuric, într-o reacție eterogenă, solid-lichid, în urma căreia are loc precipitarea gipsului.



Colemanitul reacționează cu un exces de acid sulfuric dizolvat în soluția mamă (~7% concentrație în acid boric) la 85-90°C. Gipsul, ca produs secundar precipită, în timp ce acidul boric, foarte solubil, rămâne în soluție (18% în acid boric). Gipsul se îndepărtează prin filtrare, în timp ce acidul boric cristalizează prin răcirea filtratului la temperatura de ~ 40°C. Randamentul de fabricare a acidului boric este influențat de procesul de filtrare a gipsului, iar conținutul de calciu în soluția de acid boric influențează puritatea cristalelor. Un rol important îl joacă filtrarea sulfatului de calciu în etapa finală a procesului [105, 109].

Conform unui patent american [106], soluția obținută după separarea gipsului, se tratează cu hidrogen sulfurat, pentru precipitarea impurităților de arsen și fier. În urma răcirii soluției obținute după filtrarea precipitatelor, lipsită de impurități, are loc cristalizarea acidului boric. Înainte de cristalizare, soluția poate fi recirculată în scopul concentrării precipitatului.

### **Obținerea acidului boric prin extracție cu schimbători de ioni**

O metodă eficientă de obținere a acidului boric, constă în extracția acestuia din apele reziduale, respectiv din apele maritime utilizând schimbători de ioni cu grupări funcționale selective pentru bor. În acest scop se utilizează un schimbător de ion de

tipul Amberlite IRA 743, care conține grupări funcționale N- metil glucaminice selective pentru absorbția borului [110].

S-a propus un mecanism dublu de absorbție a borului pe schimbătorul de ioni Amberlite IRA 743 [111]. Astfel, în mediu cu pH bazic, are loc reacția stereospecifică dintre ionul borat și grupările hidroxilice ale grupării active N-metilglucaminice în poziția *cis*, cu un maximum la valori ale pH-ului cuprinse între 8,5 și 9,5. Pe de altă parte, în mediu neutru și slab acid s-a propus un mecanism bazat pe formarea unei legături de hidrogen între gruparea amino din rășină și acidul boric.

### **Obținerea acidului boric prin extracție cu solvenți**

Acidul boric se poate extrage din soluțiile sau deșeurile industriale cu ajutorul solvenților. Procesul de extracție al acidului boric depinde de natura și concentrația agentului de extracție și al diluantului, pH-ul mediului și echilibrul în sistemul dat [2]. Este cunoscut faptul că extracția acidului boric se realizează cu 1, 3 dioli [112]. Unul dintre compușii frecvent utilizați în acest scop este 2-etil, 1-3 hexandiolul [113, 114]. Un agent de extracție foarte eficient al acidului boric din apele reziduale este compusul 2,2,6- trimetil-1,3-heptandiolul, utilizând parafina ca diluant. El prezintă o bună capacitate de extracție într-un domeniu larg de pH, are solubilitate mică în apă, fiind solubil în parafină. Prin utilizarea 2,2,6- trimetil-1,3-heptandiolului în parafină se asigură un bun coeficient de repartiție [115].

O metodă de extracție a acidului boric din apele reziduale utilizează 2-butil-2-etil-1,3-propandiolul drept solvent. Pierderile de solvent au fost diminuate prin utilizarea 2-etil hexanolului ca și diluant [116, 117].

Extracția acidului boric din soluțiile saturate de NaCl, se realizează cu alcoolii alifatici cu cinci sau mai mulți atomi de carbon, cum ar fi isopentanolul, alcoolul isoctilic, alcoolul isobutlic, alcoolul isoamilic, sau dioli, ca de exemplu, 1,2-octan diol, 2-etil-1,3-hexandiol, 2-etil-2-butil-1,3-propandiol respectiv 1,3-propandiol [118].

### Purificarea acidului boric

În urma tratării minereurilor de borați cu acid sulfuric se obține acidul boric tehnic, care necesită un grad mai mic sau mai mare de purificare, în funcție de domeniul în care urmează a fi utilizat. În acest scop soluția de acid boric tehnic, încălzită la o temperatură de aproximativ 90°C, se trece peste un cationit tare și apoi peste un anionit slab. Eluentul este adunat într-un cristalizor, unde acidul boric cristalizează la 20°C. Cristalele se separă prin centrifugare, după care se usucă [2, 119, 120].

## 3.2.3. Tetraboratul de sodiu decahidratat (borax)

### 3.2.3.1. Structură. Proprietăți

Tetraboratul de sodiu decahidratat se găsește în natură sub forma minereului numit borax sau tincal, cu cele mai multe aplicații economice. Are formula moleculară  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Prin studii de difracție a radiațiilor X, s-a constatat că ionul de borat din borax are formula  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ , deci formula structurală cea mai sugestivă pentru borax este:  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , cu 2 moli de apă sub formă hidroxilică, și 8 moli sub formă de apă de cristalizare. Structura grupării  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  are la bază două triunghiuri  $[\text{BO}_2(\text{OH})]$  și două tetraedre  $[\text{BO}_3(\text{OH})_4]^{2-}$  [121]. Se prezintă sub formă de cristale monoclinice, cu masa moleculară 381,36, căldura specifică egală cu 1,611 kJ la 125-135°C și entalpia de formare de 6,2643 MJ/mol.

Valoarea pH-ului soluției de borax crește ușor cu creșterea concentrației și scade ușor cu creșterea temperaturii.

În funcție de umiditatea relativă și în condițiile mediului ambiant, boraxul decahidratat se deshidratează încet, rezultând o sare cu aproximativ 7 moli de apă. La temperatura ambiantă, boraxul proaspăt cristalizat, încălzit în prealabil la o temperatură de până la aproximativ 60°C, având o presiune de vapori de 1,33 kPa la

19,8°C, se deshidratează reversibil la tetraborat de sodiu pentahidrat, căldura de deshidratare fiind de 54,17 kJ/mol. O deshidratare ulterioară sub vid duce la obținerea unui produs amorf cu un conținut de 2 moli de apă. Dacă boraxul decahidratat nu a fost încălzit peste 50°C, el prezintă o presiune de vapori de doar 0,213 kPa la 20°C. Dacă se trece sarea peste  $P_2O_5$  (sau  $H_2SO_4$ ), în condițiile de temperatură și presiune ambiantă, are loc o deshidratare ireversibilă, cu formarea unui hidrat (2 moli de apă) amorf, fără a se mai trece peste etapa de pentahidrat [73, 87].

În timpul încălzirii boraxului la temperatura de 74°C, o parte din moleculele de apă de cristalizare legate de anionii complexului bor-oxigen și de cationii de sodiu părăsesc rețeaua. La temperaturile de 102°C, respectiv 133°C, are loc eliminarea rapidă a apei reținute, însoțită de o rearanjare a structurii boraxului în forma pentahidratată de tincalconit  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$ . În continuare, prin încălzire până la temperatura de 200°C, se elimină cei 3 moli de apă remanentă. Deshidratarea este însoțită de amorfizarea rețelei cristaline. Substanța amorfă nou formată păstrează toate grupările OH; o creștere în continuare a temperaturii are drept consecință desprinderea lor treptată, până spre valori ale temperaturii de 500°C [71].

### 3.2.3.2. Metode de obținere

#### **Obținerea boraxului decahidratat și boraxului pentahidratat din minereurile de borat de sodiu**

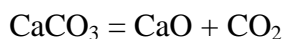
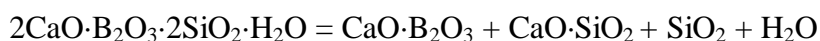
În Statele Unite, în ținutul Boron, în scopul obținerii boraxului, operează o carieră de borax și o rafinărie. Minereurile de tincal și de kernit sunt extrase separat. Minereul este forat, suflat, și transportat la moară unde are loc măcinarea lui până la dimensiuni de până la 20,3 cm. Kernitul, care se dizolvă lent în soluțiile utilizate în procesul tehnologic, este măcinat, umectat cu apă, stivuit, și supus hidratării la boraxul decahidratat mai solubil. Minereurile măcinate de tincal și kernit hidratat, care constau în principal din borați și argilă sunt arse până la un conținut constant în  $B_2O_3$ . După aceasta are loc măcinarea la particule de dimensiuni de până la 1,0 cm care se amestecă cu soluția recirculată fierbinte. Particulele de argilă și minereu cu

dimensiuni mai mari de 0,25 mm (60 mesh) din amestecul obținut sunt reținute pe site vibratoare. Lichidul care conține particulele fin divizate este trecut într-o primă cuvă de decantare. Decantarea are loc în patru trepte, care funcționează în contracurent, astfel încât stratul inferior al fiecărui decantor este spălat cu o soluție de borax progresiv mai diluată. Se adaugă apă la cel de-al patrulea decantor pentru a spăla nămolul de la fund, care este apoi deshidratat într-o centrifugă rapidă [73].

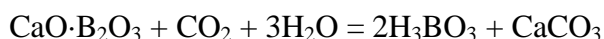
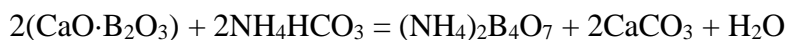
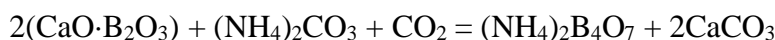
### Obținerea boraxului din datolit prin carbonatare

Procesul se desfășoară în mai multe faze:

Prelucrarea termică a datolitului la 950°C – 1050°C, are loc conform reacțiilor de mai jos, cu formarea de borat monocalcic și parțial borat dicalcic:



Procesul de descompunere a boratului de calciu prin carbonatare are loc la 60°C, conform reacțiilor:



La un raport S:L = 1: (3-4), timp de 90 minute, concentrația soluției în B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este de 5-6% și se atinge un grad de trecere a borului în soluție de 65-70%.

Soluția de borat de amoniu cu un conținut redus în acid boric se separă de precipitat prin filtrare. Din soluția are loc cristalizarea boratului de amoniu, iar precipitatul se supune unei prelucrări suplimentare prin tratare cu dioxid de carbon. Prin prelucrarea cu dioxid de carbon are loc obținerea unei soluții de acid boric, care prin tratare ulterioară cu lapte de var formează boratul de calciu, recirculat în proces sau, după uscare transformat în produs finit.

Procesul are loc la 25-30°C, la pH = 11,2-11,8. Se utilizează lapte de var de concentrație 10%. După separarea boratului de calciu, soluția reziduală conține 0,15-0,2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cristalizarea soluției de borat de amoniu (5-6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), se face prin saturare cu amoniac, la pH = 10,5-11, și temperatura de 20-25°C. Boratul de amoniu



cristalizat se separă prin centrifugare și se prelucrează în borax. Soluția mămă se recirculă.

Boraxul se obține prin tratarea boratului de amoniu cu o soluție de carbonat de sodiu, la temperatura de 85-95°C. Boraxul se separă din soluție prin cristalizare, după care se usucă și constituie produsul finit [2, 122].

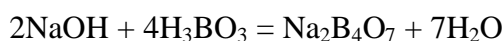
### **Obținerea boraxului din tincal**

Boraxul se obține din tincal printr-un proces discontinuu. Tincalul concentrat, este introdus în reactor sub continuă agitare împreună cu apa, la 95-100°C. După tratarea tincalului, se separă particulele insolubile din minereu, cu un conținut de aproximativ 5,2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prelucrate ulterior separat.

Soluția de tincal care conține argilă coloidală este concentrată prin adăugarea unui coagulant anionic în concentrație de câțiva ppm. Se elimină precipitatul de pe baza reactorului. După filtrare soluția limpede este trimisă la cristalizare, când se va cristaliza boraxul [123, 124].

### **Obținerea boraxului prin neutralizarea acidului boric**

Boraxul se poate obține prin neutralizarea acidului boric cu hidroxid de sodiu:



Acidul boric este introdus în reactor sub continuă agitare, împreună cu o soluție de sodă, la 90-100°C. Soluția obținută conține 14-20% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> și 0,5-1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Soluția încălzită în prealabil la 100°C, se filtrează și se răcește la 15-20°C, când cristalizează boraxul. Boraxul separat prin cristalizare se spală cu apă. Apele de spălare împreună cu soluția mămă se recirculă la dizolvarea sodei [2, 102].

### **Obținerea boraxului din colemanit**

Colemanitul se dizolvă în soluție apoasă, iar suspensia formată se încălzește la 100-400°C, timp de o oră. Materialul obținut se introduce într-o soluție de carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu în scopul formării metaboratului de sodiu. Soluția se filtrează și se prelucrează în produs finit [2, 125].

### 3.2.4. Tetraboratul de sodiu pentahidratat

#### 3.2.4.1. Structură

Tetraboratul de sodiu pentahidratat se depune din soluțiile de tetraborat de sodiu decahidratat la temperaturi de peste 60°C. Formează cristale trigonale. Se reprezintă prin formulele  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sau  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Pentahidratul de borax cristalizează în sistemul rombic; cristalele au formă de octaedre. În natură se găsește sub forma unui minereu fin granulat, cunoscut sub numele de tincalconit, format prin deshidratarea boraxului. Densitatea relativă este de 1,880.

Pentahidratul are aceeași structură a polianionului ca și decahidratul și este cel mai bine reprezentat prin formula:  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , cu trei molecule de apă de cristalizare și două molecule de apă sub formă de grupări hidroxilice [2, 121, 126]. Structura sa este mai compactă, datorită numărului mai mic de molecule de apă de cristalizare [71].

Cercetări ulterioare au dat ca probabilă structura reprezentată prin formula  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 2,667 \text{H}_2\text{O}$ , ceea ce se explică prin aceea că una din pozițiile corespunzătoare apei de cristalizare este doar parțial ocupată [127].

#### 3.2.4.2. Proprietăți

Descompunerea termică a tincalconitului decurge într-un mod asemănător cu cea a boraxului. Ca rezultat al încălzirii la temperatura de 137°C, se desprinde rapid din rețea 1 mol de apă; cantitatea remanentă de apă (2 moli), se pune în libertate prin încălzirea în continuare a sării până la temperatura de 200°C. Rezultatul deshidratării este diboratul de sodiu amorf pus în evidență prin analiză cu difracție de radiații X, cu grupări hidroxilice, care la rândul lor se desprind din rețeaua amorfă în mod continuu până la temperatura de 500°C [71].

### **3.2.5. Tetraboratul de sodiu anhidru**

#### **3.2.5.1. Proprietăți**

Conține 21,5% B. Se prezintă fie sub forma unei sticle incolore foarte dure, fie ca masă cristalină cu punct de topire 741°C. Este higroscopic, iar hidratarea este însoțită de o mărire de volum și degajare de căldură. Se dizolvă în apă la 50-100°C, sub agitare energetică [2].

#### **3.2.5.2. Metode de obținere**

Obținerea tetraboratului de sodiu anhidru se face prin deshidratarea prealabilă a boraxului în uscătoare rotative și topirea în cuptoare. Masa topită este solidificată prin răcire în valțuri.

Obținerea tetraboratului anhidru se face și în strat fluidizat cu aer fierbinte. Un procent de 80-90% din apă se evaporă la 100-200°C, iar restul la 220-700°C [2].

### **3.2.6. Octaboratul de disodiu tetrahidrat**

Este un borat de sodiu cu un conținut de 66,3% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu denumirea comercială de Polybor, putând fi considerat un hibrid între borax și acid boric, cu compoziția Na<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub>·4H<sub>2</sub>O sau Na<sub>2</sub>O·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. Acest produs se dizolvă în apă rece mai ușor decât acidul boric, respectiv boraxul, formând soluții suprasaturate comercializate sub formă de spray [37, 128].

### 3. 3. Prelucrarea minereurilor cu bor în îngrășăminte

#### 3.3.1. Datolitul

Doar borații metalelor alcaline sunt solubili în apă. Datolitul, un borosilicat cu formula  $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  trebuie trecut în prealabil într-o formă solubilă, prin tratare cu acid sulfuric. Datolitul măcinat (sub 0,25mm) se amestecă timp de câteva minute cu acid sulfuric de 50% (90% față de cantitatea stoichiometric necesară calculată pentru CaO). Pulpa formată se introduce în reactor, unde procesul se desfășoară în proporție de 97-99%, la o temperatură care se ridică la 105-115°C. Temperatura ridicată este explicată prin faptul că procesul este exoterm. Îngrășământul obținut, borodatolitul, este un praf cenușiu deschis, sfărâmicios, cu un conținut de 8-10%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,5-0,6 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfat de calciu, silice etc.[2, 102].

#### 3.3.2. Ulexitul

Are formula  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  și este un pentaborat de calciu și sodiu; celula elementară este alcătuită din două inele a câte șase membri bor-oxigen-hidroxid, conținând un triunghi și două tetraedre. Prin tratament termic, ulexitul pierde apă de cristalizare, proces urmat de modificări structurale. Prin încălzire ulexitul pierde doi moli de apă de cristalizare într-o primă etapă de la 60 la 180°C și se transformă în  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Urmează o a doua etapă de deshidratare, până la 260°C, care duce la formarea compusului  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \text{H}_2\text{O}$ . Concomitent cu aceste procese are loc amorfizarea compusului. Prin încălzirea în continuare masa amorfă recrystalizează la 636°C sub formă de  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9$ , care se transformă în  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ . Produsul remanent  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  este amorf [71, 129].

Se utilizează în agricultură, în general în cazul culturilor perene, aplicarea fiind neregulată, motiv pentru care este necesară aplicarea unui îngrășământ cu acțiune îndelungată.

### 3.3.3. Colemanitul

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  este alcătuit din lanțuri de borat formate din celule elementare alcătuite din două tetraedre și un triunghi. Descompunerea termică a boratului de calciu are loc în două etape separate în intervalul de temperatură de 300-400°C. Descompunerea termică a colemanitului începe cu desprinderea grupărilor OH, când se formează molecule de apă (320°C). În continuare, are loc ruperea punților de hidrogen care leagă moleculele de apă de inelele de borat (363°C). În etapa următoare a procesului, se pun în libertate moleculele de apă formate în timpul etapei inițiale de descompunere (1,5 moli). La temperatura de 378°C, se elimină rapid o parte din moleculele de apă. Fenomenul este însoțit de o dezintegrare explozivă a cristalelor de minereu. Până la temperatura de 650°C are loc eliberarea lentă a apei remanente, fenomen însoțit de amorfizarea treptată a structurii [71].

Datorită solubilității mici, colemanitul nu este levigat de ploile abundente. Migrarea lentă a borului pus în libertate din colemanit, explică faptul că plantele tratate cu acest îngrășământ conțin mai mult bor decât plantele tratate cu borat. Colemanitul,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  conține 13,5% B. Este puțin solubil în apă. Măcinat fin poate fi folosit singur sau în amestec cu alte îngrășăminte pentru combaterea carenței în bor la plantele care nu suportă concentrații mari de săruri solubile: cais, lămâi, păr, măr, piersic, prun, vișin, vița de vie [2, 17, 61]. O altă utilizare a colemanitului este aceea de materie primă pentru acid boric. Înainte de prelucrare, colemanitul se separă de impuritățile aflate în minereu. Arsenul reprezintă o impuritate foarte toxică prezentă în minereurile de colemanit, ținând cont de utilizările compușilor cu bor ca îngrășământ sau în industria farmaceutică. Îndepărtarea arsenului din minereul de colemanit se face printr-un procedeu de flotare [130-133].

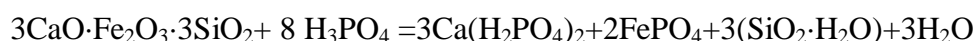
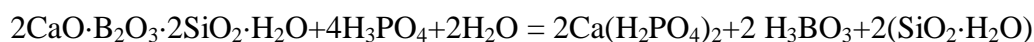
### 3.3.4. Borosuperfosfatul simplu

Borosuperfosfatul se obține prin descompunerea cu acid sulfuric a amestecului de fosfat și datolit, prin adaosul datolitului la superfosfat sau prin amestecarea superfosfatului cu îngrășământul cu bor obținut prin prelucrarea datolitului. Această

ultimă metodă este cea mai indicată. Raportul  $H_3BO_3/P_2O_5$  în borosuperfosfat variază în limitele  $1/6 - 1/20$ . Conținutul de  $P_2O_5$  și  $H_3BO_3$  în borosuperfosfatul obținut din apatite oscilează între limitele 14,6-18 %  $P_2O_5$  și 0,9-2,5%  $H_3BO_3$ , iar pentru cel din fosforită 11,1%  $P_2O_5$  și 0,7-1,9 %  $H_3BO_3$  [2, 17, 39]. Proprietățile borosuperfosfatului sunt superioare superfosfatului simplu.

### 3.3.5. Borosuperfosfatul concentrat

Minereul datolitic se descompune aproape total cu acidul fosforic de extracție mai diluat (20-24%  $P_2O_5$ ):



Condițiile optime ale procesului tehnologic sunt: exces de acid de 110-115%, timp de agitare de 3 ore, temperatura de 95°C. Se utilizează mai multe reactoare în serie, iar masa de reacție se granulează împreună cu returul. Granulele uscate până la o umiditatea de 2-3% se sortează. Produsul final este fracția 0,5-3 mm.

### 3.3.6. Îngrășăminte sinterizate cu bor

Prin sinterizarea turmalinului și datolitului cu carbonat de calciu sau cu sodă, borul trece într-o formă ușor asimilabilă de către plante. Prelucrarea turmalinului cu carbonat de calciu decurge la temperatura de 1100°C, când 72,5% din bor trece într-o formă solubilă în acid citric, respectiv de 800°C, când se utilizează sodă [2].

### 3.3.7. Deșeuri cu conținut în bor

Nămolurile de la fabricarea acidului boric și cele de la fabricarea boraxului, după uscare, se pot folosi ca îngrășăminte primare cu bor [2, 134, 135, 136].

# CAPITOLUL 4

## ÎNGRĂȘĂMINTE DE BAZĂ CU BOR.

### 4.1. Generalități

Borații pot fi aplicați ca atare sau amestecați ori încorporați cu alte îngrășăminte. În cazul îngrășămintelor mixte, în scopul obținerii unei amestecări și distribuții uniforme problema cea mai mare o constituie mărimea particulelor și densitatea boratului. Aplicarea uniformă a cantităților foarte mici de îngrășămintă primare cu bor este destul de anevoioasă, motiv pentru care se recomandă aplicarea compuşilor cu bor amestecați cu îngrășămintele de bază pentru a putea menține un control strict asupra concentrația în bor.

Obținerea îngrășămintelor cu microelemente se face prin încorporarea lor în îngrășămintele de bază. Încorporarea microelementelor se poate efectua prin mai multe procedee: amestecarea în vrac, acoperirea îngrășămintelor de bază cu materiale care conțin microelemente și încorporarea microelementelor pe parcursul procesului de obținere a îngrășămintelor de bază.

La amestecarea în vrac există riscul obținerii unui produs neomogen pentru că dimensiunea neuniformă a componentilor poate duce la o separare a acestora. În această situație, concentrația îngrășământului în sol poate depăși limita de toxicitate, aducând prejudicii culturilor. Din aceste motive, acest procedeu este rar folosit.

Îngrășămintele omogene se obțin prin acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu materiale care conțin microelemente în formă fin divizată. Pentru o bună aderență se utilizează diferite tipuri de lianți: apă, ulei mineral sau de motoare 1-3%, amestec de rășini și parafină, sulf topit, soluții apoase etc.

Încorporarea materialelor cu microelemente în timpul procesului de fabricație se poate realiza în diferite faze ale procesului tehnologic [2, 37].

## 4.2. Ortofosfații de amoniu

Acidul fosforic reacționează cu amoniacul și formează fosfații amoniacali.

Se cunosc patru săruri anhidre și o sare trihidratată cu formulele:  $(\text{NH}_4)_7\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_5(\text{PO}_4)_2$ , respectiv  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

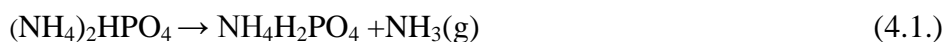
### 4.2.1. Proprietățile ortofosfaților de amoniu

Dintre ortofosfați, ortofosfații de amoniu, respectiv fosfatul mono- și diamoniacal și amestecul celor două, prezintă interes economic, fiind ingrediente importante ale îngrășămintelor chimice, datorită aportului în azot și fosfor, două elemente esențiale pentru dezvoltarea plantelor.

Fosfații de amoniu sunt solubili în apă. Solubilitatea fosfatului monoamoniacal crește mai mult cu ridicarea temperaturii comparativ cu solubilitatea fosfatului diamoniacal. La  $75^\circ\text{C}$  solubilitatea celor două săruri în apă este egală, iar peste această temperatură solubilitatea fosfatului monoamoniacal devine mai mare.

Higroscopicitatea fosfaților mono- și diamoniacali este scăzută, dar crește brusc cu mărirea acidității produsului. În consecință, la uscarea produșilor este foarte important să se evite pierderile de amoniac [1, 137-140].

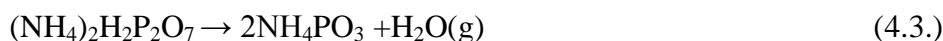
Studiile efectuate asupra stabilității termice a fosfatului diamoniacal au arătat că produsul este stabil până la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , după care acesta începe să se descompună în etape [1, 139, 141-146]. În prima etapă se formează fosfatul monoamoniacal, prin pierderea unui mol de amoniac, cu viteza maximă la  $150^\circ\text{C}$ .



Prin încălzire în continuare, produsul se topește și are loc formarea diamoniu dihidrogeno pirofosfatul prin pierderea unui mol de apă, cu viteza maximă la  $170^\circ\text{C}$ :

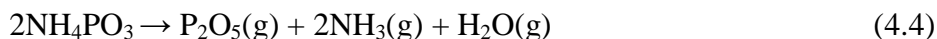


Prin încălzire în continuare, pirofosfatul mai pierde un mol de apă, cu formarea metafosfatului de amoniu, cu viteza maximă la  $260^\circ\text{C}$ :





Topitura de metafosfat de amoniu este solubilă în apă până la 280°C, când are loc transformarea izotermă cu formarea unei topituri de metafosfat sticlos, insolubil în apă. În continuare, prin eliminarea de amoniac și apă rămâne un reziduu de pentoxid de fosfor:



Imediat după formarea  $\text{P}_2\text{O}_5$  sublimază [143].

În topitura de  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  la temperaturi de până la 400°C au loc procese de policondensare, cu pierderea de apă de constituție și formarea unor polimeri. La temperaturi mai ridicate de 600°C începe descompunerea produșilor de policondensare.[1, 143, 147].

#### 4.2.2. Obținerea ortofosfaților de amoniu

Fosfații de amoniu se obțin prin neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic . reacțiile de bază ale procesului sunt [1, 138, 140, 148].



Dacă se conduce procesul după reacția 4.5 se obține fosfatul monoamoniacal, după reacția 4.6. fosfatul diamoniacal, iar după reacția 4.7. se obține amofosul. În procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de acid fosforic, are loc variația pH-ului cu masa de reacție. Ca atare pH-ul masei de reacție este parametrul de control al procesului de neutralizare [1, 149- 151].

La neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, odată cu creșterea raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv a pH-ului masei de reacție și a temperaturii, se mărește presiunea de vapori deasupra masei de reacție, ceea ce determină pierderi de amoniac. În scopul evitării pierderilor excesive de amoniac, mai ales în cazul obținerii fosfatului diamoniacal, este indicat să se lucreze la o temperatură și un raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  bine alese. În cazul obținerii fosfatului diamoniacal putem avea pierderi minime de amoniac dacă se lucrează la un pH mai scăzut decât pH-ul soluției obținute

prin dizolvarea sării pure. Pierderile de amoniac cresc odată cu creșterea pH-ului soluției, deoarece acesta depinde de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  [1].

### 4.2.3. Obținerea ortofosfaților cu bor

Prelucrarea masei de reacție în produs finit granulat presupune un conținut în umiditate bine definit, de 18-25%, care rezultă în urma concentrării în evaporatoare peliculare, în două sau trei trepte [1]. Introducerea microelementului bor sub formă de acid boric sau borați în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac permite obținerea fosfaților de amoniu cu bor. Acidul boric, respectiv borații se dizolvă în acidul fosforic care se neutralizează apoi cu amoniac. Amestecului obținut se usucă la 60°C și se obțin fosfați de amoniu cu bor [1, 2, 140, 141].

În alegerea compușilor cu bor care se introduc în faza de neutralizare se ține cont de temperatura de granulare și de uscare a îngrășământului complex. Dacă se depășește temperatura de 200°C la prelucrare, se recomandă utilizarea unor compuși ai borului care să se topească la temperaturi mai ridicate; în cazul în care are loc topirea boratului la suprafața granulelor, intervine fenomenul de granulare al acestora. Tetraboratul de sodiu pentahidratat și colemanitul se dezintegrează la temperaturi mai joase decât tetraboratul de sodiu anhidru, al cărui proces de topire începe la 742°C. În unele procese tehnologice introducerea boraților fin măcinați în masa de neutralizare se face în prezență de ulei mineral (<1,0%) [37].

### 4.3. Eficiența îngrășămintelor cu bor

Rădăcinoasele (sfecla de zahăr, țelina, morcovul) și plantele uleioase prezintă sensibilitate mărită la deficitul în bor. Alte culturi, cum ar fi fasolea, nu răspund pozitiv la acțiunea borului ca microelement, aplicarea unei cantități prea mari de bor fiindu-le dăunătoare.

În general, dicotiledonate au un necesar mai mare de bor decât monocotiledonatele. Deficiența în bor este mai vizibilă la culturile perene față de cele anuale. Numeroase experiențe efectuate pe parcele sau în condiții de producție au evidențiat sporuri de recoltă cuprinse între 11 și 17% la rădăcini și între 5 și 31% la frunze datorate aportului de bor. Sporuri similare se obțin și atunci când borul este asociat cu diverse îngrășăminte ca ureea sau nitrocalcioniul. Așa cum s-a arătat, efectul borului asupra plantei se resimte atât asupra cantității cât mai ales a calității recoltei.

Fertilizarea cu bor a solurilor cu textură ușoară slab aprovizionate cu acest element s-a dovedit a fi eficientă și la culturile de cartofi (Knappe și Laehmann, 1973). Astfel, administrarea în doze de 0,6 și 1,5 kg bor/ha mărește atât producția de tuberculi cât și cea de amidon. În plus, pe lângă efectul pozitiv asupra cantității și calității producției de cartofi, în prezența borului crește rezistența tuberculilor la diferite boli, dintre care cele legate de prezența putregaiului brun și a putregaiului umed [17, 151, 152].

### 4.4. Aplicarea îngrășămintelor cu bor

Aplicarea în sol, respectiv aplicarea foliară previn carența în bor a plantelor. Metoda, frecvența și rata aplicării îngrășămintelor cu bor depinde de cultura, tipul solului, și severitatea carenței. Aplicarea la sol este mult mai uzuală decât cea foliară. Chiar dacă aplicările foliare prin intermediul sprayurilor pot fi benefice în multe situații, durata de acțiune a borului aplicat la sol este mai mare. Majoritatea

compușilor cu bor utilizați la aplicările foliare, pot fi amestecați cu alte îngrășăminte lichide pentru aplicarea la sol. În cazul aplicării îngrășămintelor cu bor, indiferent de modul de aplicare și de tipul îngrășământului, trebuie să se țină seama de următoarele [50]:

- este interzisă depășirea cantității recomandate de bor;
- solurilor nisipoase la care are loc o levigare rapidă a borului necesită în general un tratament anual cu bor;
- sprayurile cu bor aplicate primăvara și vara pe pomii fructiferi și afini sporește fecundarea florilor și calitatea fructelor.

#### **4.4.1. Aplicarea la sol**

Borul se aplică în sol pentru a asigura aportul optim de bor dealungul unui sezon. Indiferent sub ce formă se aplică, este foarte probabil ca după dizolvarea în majoritatea solurilor agricole, borul să fie absorbit sub forma acidului boric.

Borul aplicat se regăsește în recoltele anuale în proporție de 5-15%. Cantitățile relativ mici necesare unei recolte anuale, de 1-2kg bor/ha, se explică prin cantitățile mari de bor regăsite în recoltă.

Pentru a reduce la minimum riscul de apariție a zonelor intoxicate cu exces de bor, este necesară o distribuție uniformă a acestuia prin amestecarea îngrășământului cu solul sau nisipul, înainte de aplicare [153-155].

#### **4.4.2. Aplicarea foliară**

Aplicarea foliară a borului se recomandă atunci când necesarul de bor al plantelor este mai mare decât cel asigurat de aplicarea la sol [155]. Prin aplicare foliară se obține un efect mai rapid decât în urma aplicării la sol. Hanson a demonstrat transportul rapid, pe o perioadă de câteva zile, a borului aplicat sub formă de Solbor spray, din frunzele mărului, prunului și părului spre meristemul florar. Transportul borului spre frunze și flori este mult mai lent în cazul cireșului [156]. Explicația

fenomenului descris a fost dată de Brown și Hu [157] care au arătat că migrarea borului aplicat foliar la Rosacee lemnoase (exemplu mărul) se datorește translocării complexului B cu sorbitolul. Foarte puține specii, în afară de Rosacee, utilizează sorbitolul, astfel că ramâne de văzut dacă alți alcooli, cum ar fi manitolul au rol în transportul borului. Soluborul se aplică la unele culturi în concentrații de 5%, dar de obicei se recomandă o concentrație care să nu depășească 1%, pentru evitarea atingerii dozei toxice. Efectul toxic al îngrășămintelor cu bor se datorește cantității de bor aplicate, nu și concentrației în bor.

# ***PARTEA II***

## **CERCETĂRI EXPERIMENTALE**

# **CAPITOLUL 5**

## **MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI**

### **5.1. Motivația tezei**

Borul este un microelement esențial în dezvoltarea plantelor. Nu există o delimitare netă între simptomele de carență și cele de toxicitate, ceea ce ridică probleme în ce privește aprovizionarea cu bor a recoltelor [158]. Controlul strict al conținutului în bor, face anevoioasă aplicarea uniformă a cantităților foarte mici de îngrășăminte primare cu bor. Din aceste motive se recomandă aplicarea compușilor cu bor amestecați cu îngrășămintele de bază. Pornind de la aceste considerente, s-a urmărit obținerea unor îngrășăminte complexe de tipul fosfaților de amoniu cu bor. Fosfații de amoniu,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  și  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , constituie surse eficiente de azot și fosfor, macroelemente esențiale în dezvoltarea plantelor. Conținutul acestora în țesuturile tinere este determinant în asigurarea conținutului optim de clorofilă din plante, precum și în stimularea metabolismului plantelor și acumularea proteinelor [159, 160].

### **5.2. Scopul și obiectivele tezei**

Cercetările ce fac obiectul tezei de doctorat au urmărit sinteza și caracterizarea unor îngrășăminte noi cu microelemente, de tipul fosfaților de amoniu cu bor.

Obiectivele specifice pentru atingerea scopului propus au fost:

- sinteza fosfaților de amoniu cu bor, folosind acidul boric și tetraboratul de sodiu pentahidratat ca sursă de bor;
- identificarea condițiilor optime pentru sinteza fosfaților de amoniu cu bor;
- evaluarea conținutului în elemente nutritive și caracterizarea structurală a fosfaților de amoniu cu bor;
- studiul îngrășămintelor obținute prin calcinarea la 500°C a fosfaților de amoniu cu bor.



## **CAPITOLUL 6**

# **STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL FOSFAȚILOR DE AMONIU CU BOR ADĂUGAT SUB FORMĂ DE ACID BORIC**

### **6.1. Materiale, mod de lucru, metode investigație**

#### **6.1.1. Materiale**

Pentru sinteza fosfaților de amoniu s-au folosit acid fosforic (64,47%  $P_2O_5$  - Merck) și soluție  $NH_3$  25% (puritate analitică - "Reactivul" București).

Sursă de bor: - acid boric (puritate analitică - Merck)

#### **6.1.2. Modul de lucru**

Pentru sinteza fosfaților de amoniu, volume de câte 50 mL soluție acid fosforic (43,5%  $P_2O_5$  obținută prin diluarea acidului fosforic cu 64,47 %  $P_2O_5$ ) au fost neutralizate cu o soluție  $NH_3$  sub agitare continuă, până la atingerea unui pH de ~ 8,8. În cursul procesului de neutralizare, temperatura a fost menținută la valoarea constantă de 20°C, prin termostatare.

Într-o primă fază, cantitățile prestabilite de acid boric corespunzătoare unui conținut de 1g bor calculat la 100g fosfat diamoniacal au fost introduse în diferite

etape ale procesului de neutralizare. Măsurarea pH-ului masei de neutralizare s-a realizat cu un pH-metru Denver Instruments 250.

Prođușii obținuți au fost aduși la masă constantă prin uscare la 60°C și au fost supuși analizei chimice (conținut în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, azot amoniacal, conținut în bor) și analizei termice. Analiza termică a produșilor sintetizați a urmărit determinarea condițiilor (raport molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH) în care se obțin produși cu o comportare apropiată de cea a fosfaților de amoniu fără bor pe domeniul de temperatură caracteristic prelucrării industriale a acestora.

Într-o etapă ulterioară, au fost sintetizați fosfați de amoniu cu diferite concentrații de bor, introdus sub formă de acid boric. Introducerea borului sub formă de acid boric, în cursul procesului de neutralizare s-a realizat la pH = 6, identificat ca optim din studiul de analiză termică pe produșii sintetizați în prima etapă. După aducerea la masă constantă, fosfații de amoniu cu diferite concentrații de bor au fost analizați chimic (conținut în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, azot amoniacal, conținut în bor), structural (analiză termică, difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu) și analiză microstructurală SEM/EDAX.

Au fost sintetizați în final fosfați de amoniu cu un conținut mai ridicat în bor. Produșii obținuți au fost calcinați la 500°C, și analizați prin difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu și microscopie electronică.

### **6.1.3. Metode de investigație**

Conținutul în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s-a determinat prin analiză gravimetrică în prezență de mixtură de magneziu ca agent de precipitare, utilizând o balanță analitică Denver, cu capacitate maximă de 110g și cu sensibilitate de 0,1 mg [161].

Conținutul în azot amoniacal s-a determinat prin analiză spectrofotometrică în prezență de reactiv Nessler ( $\lambda = 425 \text{ nm}$ ) [162].

Conținutul în bor s-a determinat prin analiză spectrofotometrică în prezență de acid carminic ( $\lambda = 630 \text{ nm}$ ) [163, 164]. Spectrele de absorbție au fost înregistrate pe un spectrofotometru de absorbție UV-VIS Cary.

Analiza termică a produșilor cu 1% bor, obținuți prin adaosul sursei de bor în diferite etape ale procesului de neutralizare a urmărit identificarea condițiilor în care se obțin compușii cu bor cu comportare termică similară fosfaților de amoniu într-un domeniu de temperatură caracteristic procesului industrial de prelucrare. Ca atare curbele TG și DTG ale acestor compuși au fost trasate pe domeniul de temperatură 20-200°C.

Analiza termică a produșilor cu diferite concentrații în bor, sintetizați prin adaos de acid boric, la valoarea optimă a pH-ului determinată din cercetările preliminare (pH = 6) a urmărit modificările care survin în structură pe un domeniu de temperatură mai larg (20-990°C).

Curbele TG și DTG, pe domeniile de temperatură 20-200°C și 20-990°C, s-au obținut pe un aparat NETZSCH TG 209, cu termocuplu de tip K (NiCr-Ni), în mediu de azot (atmosferă dinamică, 5 mL·min<sup>-1</sup>), cu viteza de încălzire de 1°C·min<sup>-1</sup>, respectiv 10°C·min<sup>-1</sup>, pe probe cu masa de ~ 10 mg.

Curbele DTA au fost înregistrate la un aparat "Perkin Elmer Diamond 46" în creuzet de aluminiu, cu viteza de încălzire liniară 10°C·min<sup>-1</sup>, în atmosferă dinamică (aer, 100mL·min<sup>-1</sup>) și Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> referință pentru DTA, pe probe cu masa de ~ 2mg.

Difractogramele de raze X au fost obținute pe un aparat Bruker D8 Advance în geometrie Bragg – Brentano. S-a utilizat radiația caracteristică CuK $\alpha$  (lungimea de undă caracteristică = 1,5418Å), cu monocromator de grafit pentru fasciculul difractat.

Spectrele în infraroșu au fost înregistrate la un spectrofotometru de tip Jasko 410 în intervalul de frecvență 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> prin aplicarea metodei pastilării cu KBr.

Analiza microstructurală SEM/EDAX a fost efectuate cu ajutorul unui microscop electronic de baleiaj Inspect S

## 6.2. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaosul acidului boric la diferite rapoarte molare $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ale masei de reacție

### 6.2.1. Studii asupra procesului de neutralizare

Au fost sintetizați 6 produși (A – F) prin introducerea acidului boric în diferite etape ale procesului de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac. Producții au fost uscați în etuvă la  $60^\circ\text{C}$ , până la masă constantă. S-au obținut următorii produși:

- ✓ **produsul A**, fără adaos de acid boric;
- ✓ **produsul B**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la începutul procesului de neutralizare;
- ✓ **produsul C**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 0,5;
- ✓ **produsul D**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1;
- ✓ **produsul E**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5;
- ✓ **produsul F**, cu acidul boric introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării.

S-au efectuat cercetări experimentale în scopul stabilirii modului în care condițiile de lucru influențează procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu bor adăugat sub formă de acid boric. S-au modificat condițiile de lucru, prin modificarea raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la care s-a introdus acidul boric în masa de reacție. Pentru fiecare proces în parte, s-a urmărit variația pH-ului amestecului de reacție cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ . Drept referință, s-a sintetizat un produs de fosfați de amoniu fără adaos de acid boric [165-167].

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar și masic  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  sunt prezentate în tabelele 6.1-6.6.

**Tabelul 6.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului A

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,91
0,306	0,052	1,07
0,459	0,078	1,49
0,612	0,104	2,10
0,765	0,130	2,65
0,918	0,156	3,23
1,071	0,182	4,49
1,224	0,208	5,20
1,377	0,234	5,78
1,530	0,260	6,29
1,683	0,286	6,63
1,836	0,312	6,90
1,989	0,338	7,30
2,142	0,364	7,94
2,295	0,390	8,62

**Tabelul 6.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului B

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,94
0,306	0,052	1,14
0,459	0,078	1,56
0,612	0,104	1,98
0,765	0,130	2,46
0,918	0,156	2,95
1,071	0,182	3,57
1,224	0,208	4,65
1,377	0,234	5,33
1,530	0,260	5,74
1,683	0,286	6,26
1,836	0,312	6,65
1,989	0,338	7,06
2,142	0,364	7,59
2,295	0,390	8,40

**Tabelul 6.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului C

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,97
0,306	0,052	1,26
0,459	0,078	1,87
0,612	0,104	2,37
0,765	0,130	2,92
0,918	0,156	3,58
1,071	0,182	4,64
1,224	0,208	5,29
1,377	0,234	5,78
1,530	0,260	6,28
1,683	0,286	6,66
1,836	0,312	7,05
1,989	0,338	7,56
2,142	0,364	8,34
2,295	0,390	8,84

**Tabelul 6.4.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului D

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,95
0,306	0,052	1,22
0,459	0,078	1,68
0,612	0,104	2,24
0,765	0,130	2,80
0,918	0,156	3,46
1,071	0,182	4,74
1,224	0,208	5,32
1,377	0,234	5,74
1,530	0,260	6,33
1,683	0,286	6,77
1,836	0,312	7,20
1,989	0,338	7,98
2,142	0,364	8,64
2,295	0,390	8,84

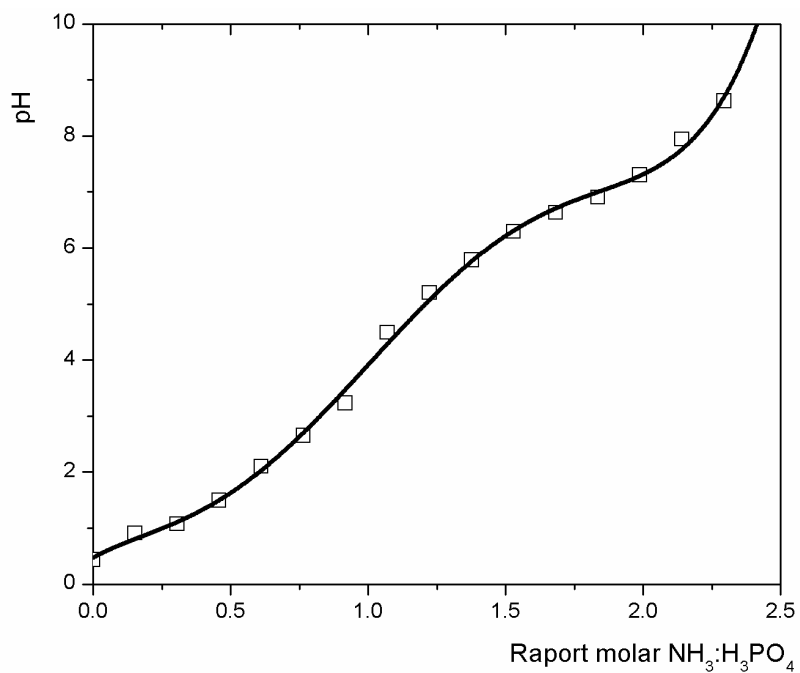
**Tabelul 6.5.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului E

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,97
0,306	0,052	1,15
0,459	0,078	1,64
0,612	0,104	2,16
0,765	0,130	2,74
0,918	0,156	3,30
1,071	0,182	4,63
1,224	0,208	5,27
1,377	0,234	5,72
1,530	0,260	6,21
1,683	0,286	6,66
1,836	0,312	7,10
1,989	0,338	7,77
2,142	0,364	8,56
2,295	0,390	8,86

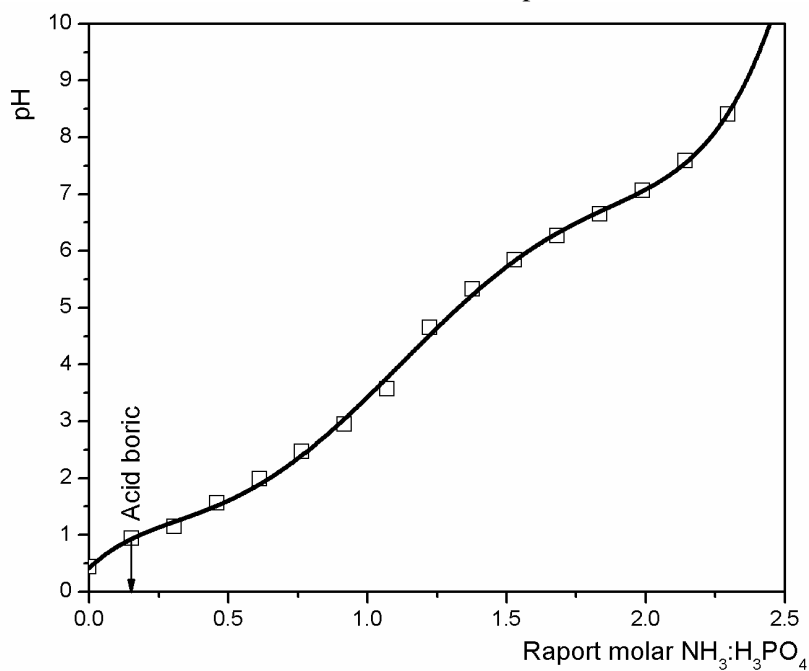
**Tabelul 6.6.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului F

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,90
0,306	0,052	1,09
0,459	0,078	1,50
0,612	0,104	2,02
0,765	0,130	2,55
0,918	0,156	3,09
1,071	0,182	3,73
1,224	0,208	4,91
1,377	0,234	5,55
1,530	0,260	6,09
1,683	0,286	6,48
1,836	0,312	6,84
1,989	0,338	7,30
2,142	0,364	8,05
2,295	0,390	8,78

Curbele de variație a pH-ului amestecului de reacție cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  sunt prezentate în figurile 6.1-6.6.

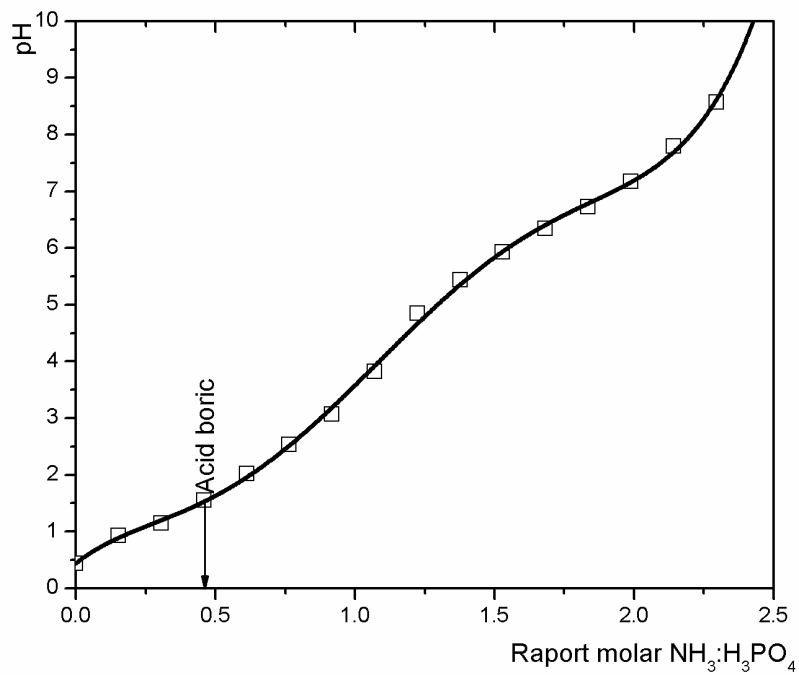


**Figura 6.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului A

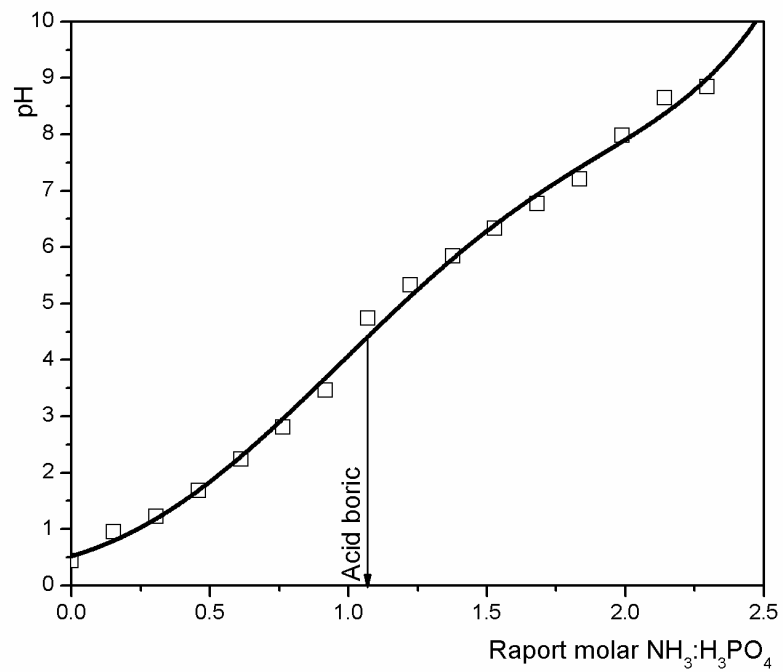


**Figura 6.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului B

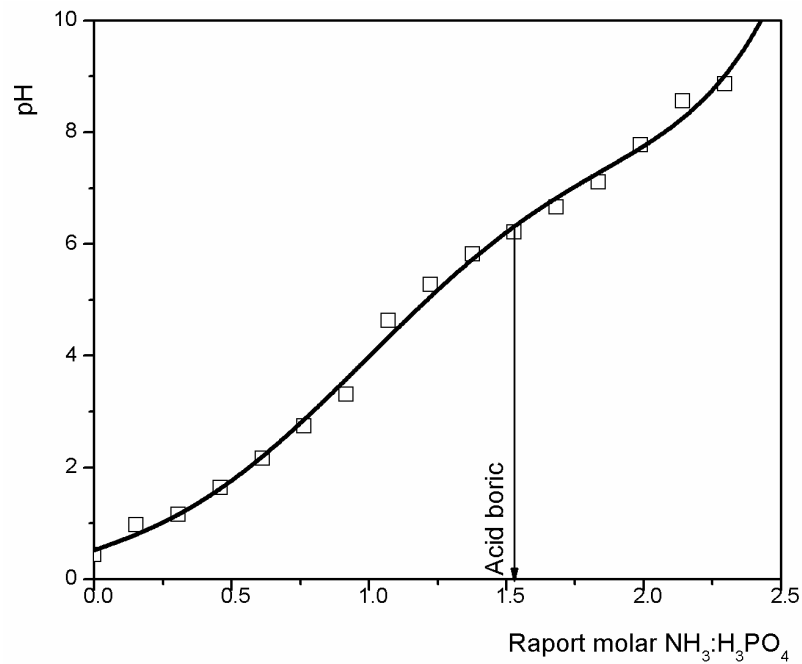




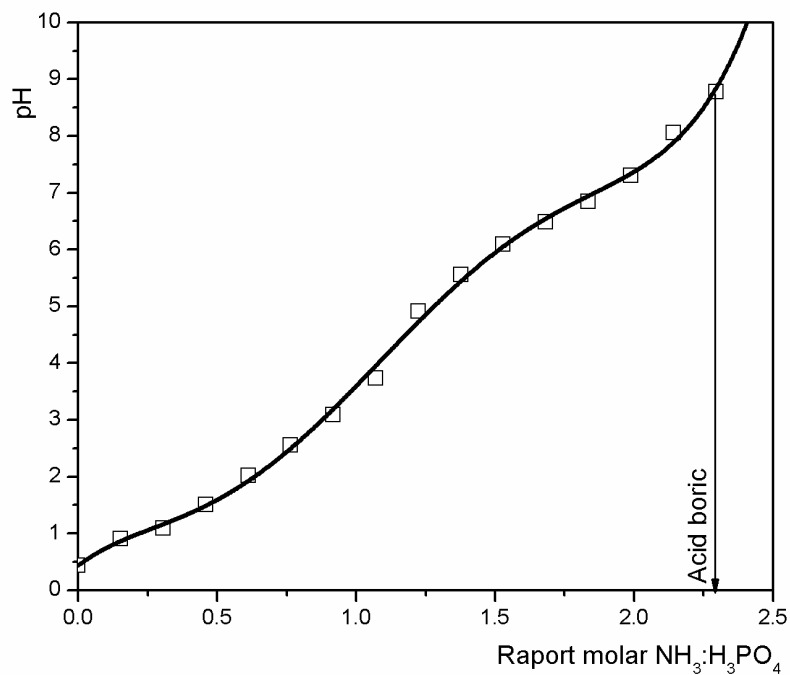
**Figura 6.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului C



**Figura 6.4.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului D



**Figura 6.5.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului E

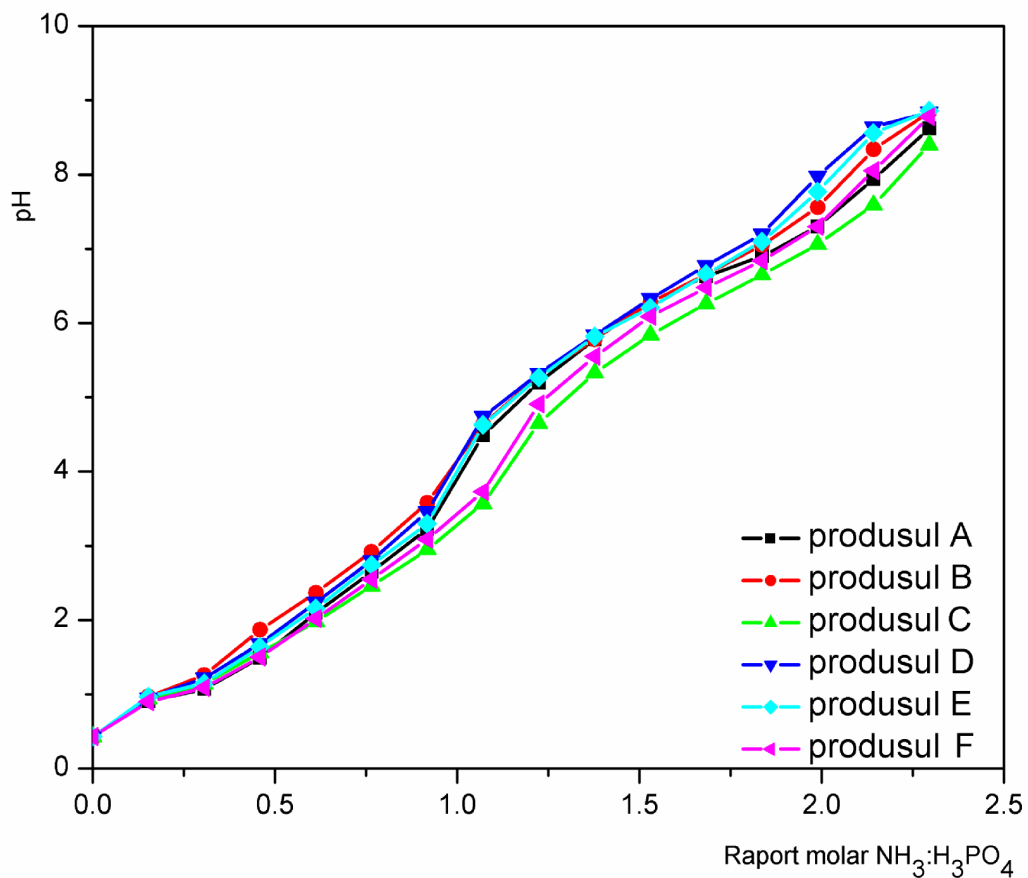


**Figura 6.6.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului F

O primă constatare este că adaosul acidului boric la începutul procesului de neutralizare, respectiv la diferite valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , nu modifică alura curbelor.

Toate curbele de variație a pH-ului cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  prezintă două puncte de inflexiune, în jurul rapoartelor molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  de 1, respectiv 1,8. Acestea corespund finalizării proceselor de formare a fosfatului monoamoniacal, respectiv a fosfatului diamoniacal.

În figura 6.7. se reprezintă curbele de variație a pH-ului cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  pentru produșii B – F comparativ cu curba corespunzătoare procesului de neutralizare pentru produsul A (fără bor).



**Figura 6.7.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac

Expresiile matematice ale regresiei de ordinul 5 a curbelor de dependență a pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  stabilite prin prelucrarea matematică a datelor experimentale cu ajutorul programului Origin 7.0 sunt prezentate în tabelul 6.7. Coordonatele punctelor de inflexiune ale curbelor s-au determinat prin anularea celei de a doua derivate a regresiei de ordinul 5.

**Tabelul 6.7.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependențelor pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor A – F

Simbol produs	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
A	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.47613 \quad B_1 = 2.67614 \quad B_2 = -4.83823$ $B_3 = 11.52254 \quad B_4 = -7.3857 \quad B_5 = 1.46352$	0,99830
B	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.41889 \quad B_1 = 4.63288 \quad B_2 = -10.62261$ $B_3 = 16.19005 \quad B_4 = -8.78419 \quad B_5 = 1.5911$	0,99896
C	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.44181 \quad B_1 = 3.86535 \quad B_2 = -8.00143$ $B_3 = 13.55664 \quad B_4 = -7.72911 \quad B_5 = 1.44493$	0,99913
D	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.52138 \quad B_1 = 1.46619 \quad B_2 = 2.04511$ $B_3 = 1.32555 \quad B_4 = -1.66696 \quad B_5 = 0.3856$	0,99643
E	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.52099 \quad B_1 = 1.72516 \quad B_2 = 0.24737$ $B_3 = 3.97156 \quad B_4 = -3.14803 \quad B_5 = 0.66841$	0,99614
F	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.43481 \quad B_1 = 3.74746 \quad B_2 = -7.98534$ $B_3 = 13.84021 \quad B_4 = -7.92364 \quad B_5 = 1.48245$	0,99848

În tabelul 6.8 sunt prezentate valorile raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  și ale pH-ului corespunzătoare celor două puncte de inflexiune, pentru produșii A – F.

**Tabelul 6.8.** Raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  și pH-ul în punctele de inflexiune ale curbelor de dependență pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor A -F.

Simbol produs	Punct de inflexiune 1		Punct de inflexiune 2	
	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH
A	1,0	3,91	1,8	6,94
B	1,1	3,92	1,9	6,77
C	1,1	3,96	1,8	6,81
D	1,0	3,93	1,9	7,61
E	1,0	3,98	1,9	7,32
F	1,0	4,00	1,8	6,86

Conform datelor din tabelul 6.8. nu apar modificări semnificative ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv pH-ului corespunzător primului punct de inflexiune. Cu două excepții (proba D și proba E) constatarea anterioară este valabilă și pentru al doilea punct de inflexiune.

Prin urmare, se poate concluziona că procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac nu este influențat nici de adaosul acidului boric (corespunzător unei limite de 1% bor în produsul final) și nici de momentul introducerii acestuia. Din acest punct de vedere, se poate afirma că parametrul de control al procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu conținut de bor este pH-ul.

## 6.2.2. Caracterizarea fosfaților de amoniu cu bor

Fosfații de amoniu cu conținut de 1% bor aduși la masă constantă prin uscare la  $60^\circ\text{C}$ , au fost caracterizați prin analiză chimică și analiză termică.

### 6.2.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele asupra compoziției chimice a produșilor A – F sunt redate în tabelul 6.9.

**Tabelul 6.9.** Compoziția chimică a produșilor A - F.

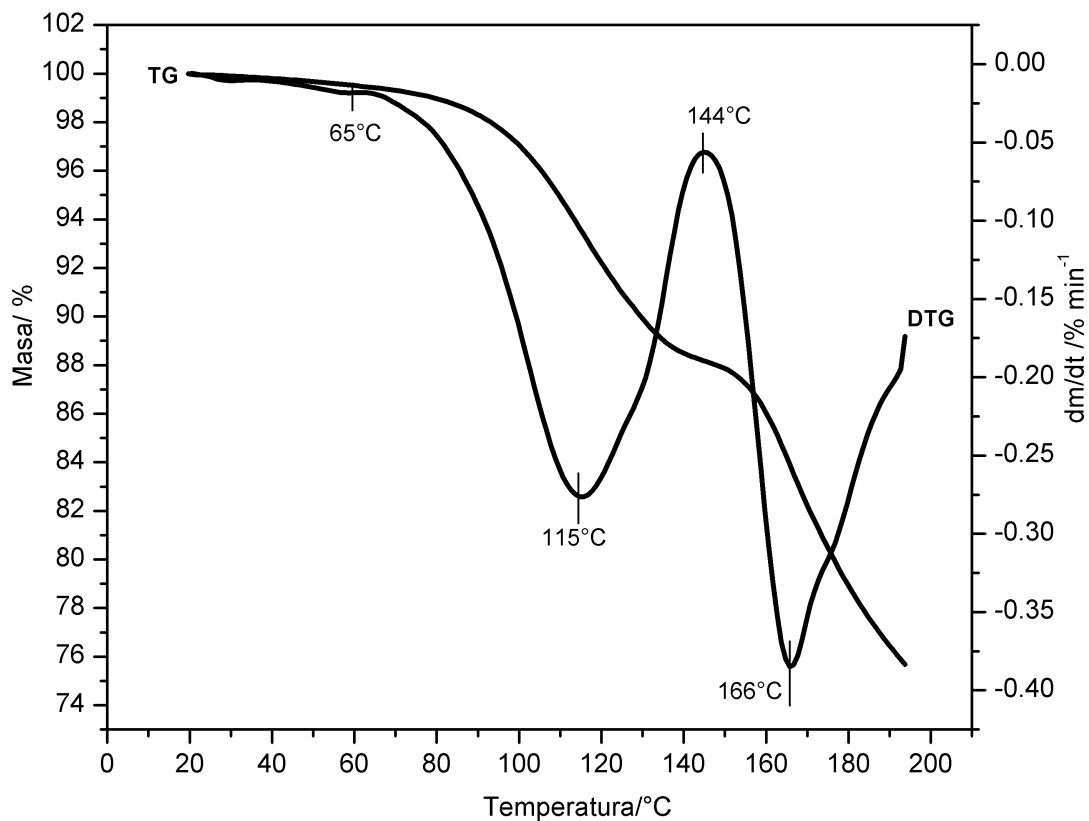
Simbol produs	$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	$\text{N-NH}_4/\%$	Raport masic $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$	Bor/ $\%$
A	51,3	19,0	0,37	-
B	51,5	19,8	0,38	0,8
C	51,0	18,7	0,37	0,9
D	51,3	18,5	0,36	1,1
E	51,1	19,1	0,37	1,0
F	51,0	18,7	0,37	1,0

Pentru produșii cu bor, obținuți prin introducerea acidului boric la diferite valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  valoarea raportului masic  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  se situează în intervalul 0,36-0,38, ceea ce indică obținerea unui amestec de fosfat diamoniacal  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  și fosfat monoamoniacal  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , aspect confirmat de datele din literatură [1,168-172]. De asemenea, introducerea acidului boric corespunzător unui

conținut în bor de 1% în produsul final nu modifică semnificativ conținutul în macroelemente (N, P).

### 6.2.2.2. Analiza termică

Analiza termică a fost efectuată pe produșii rezultați din sinteză (A – F), cât și pe acidul boric. Curbele TG și DTG corespunzătoare produșilor analizați sunt redată în figurile 6.8 – 6.13.



**Figura 6.8.** Curbele TG și DTG ale probei A

Analiza curbelor TG și DTG a produsului A (fosfați de amoniu fără bor, figura 6.8) a pus în evidență următoarele: proba A este stabilă până în jurul temperaturii de 65°C. Curba DTG ne indică în intervalul 65-190°C o pierdere de masă în două etape. În intervalul de temperatură de 65 - 144°C, proba suferă o pierdere continuă de masă

de 11,2% cu viteza maximă la temperatura de 115°C, atribuită eliminării unui mol de amoniac din fosfatul diamoniacal cu formarea fosfatului monoamoniacal (ecuația 4.1.), ceea ce corespunde și cu datele din literatură [142].

În intervalul 144°C - 190°C, pierderea de masă de 12% cu viteză maximă la 166°C, este atribuită începutului proceselor de descompunere termică a fosfatului monoamoniacal .

Conform datelor din literatură [173, 174] descompunerea termică a acidului boric (figura 6.9) are loc în două etape. În intervalul 60-125°C, are loc eliminarea unui mol de apă, cu viteza maximă la 95°C, și formarea acidului metaboric. În intervalul de temperatură 120-160°C din acidul metaboric se elimină încă un mol de apă, cu viteza maximă la 145°C, cu formarea trioxidului de bor.

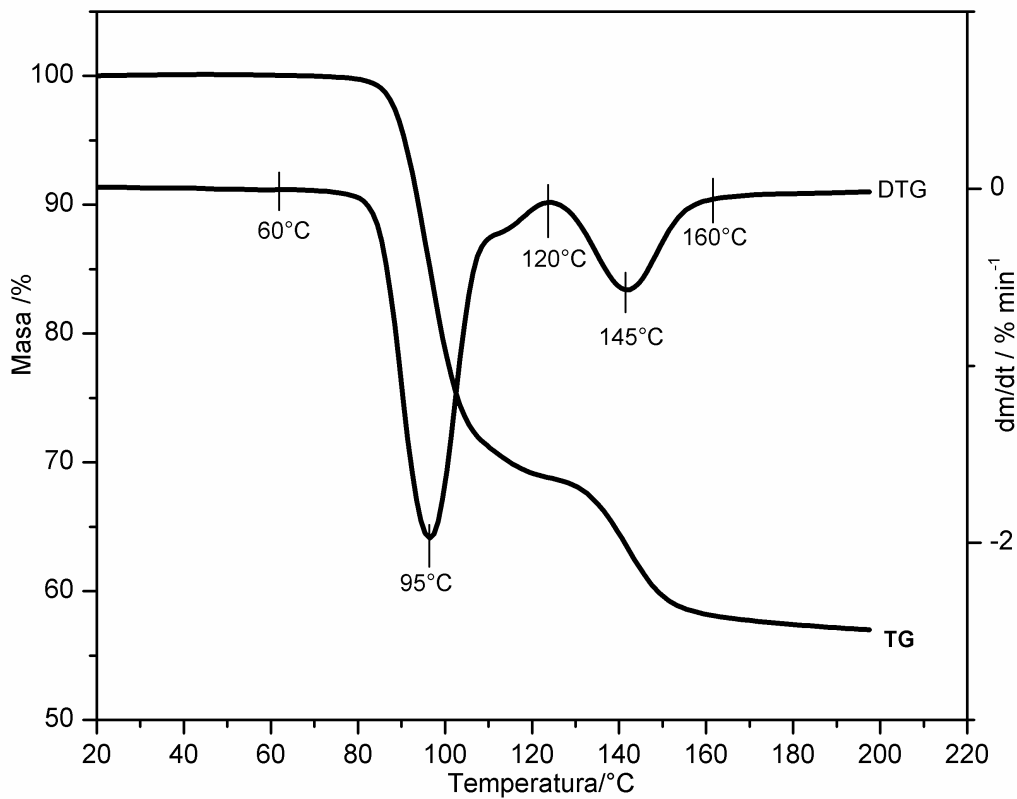
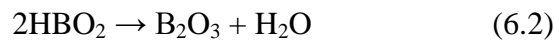
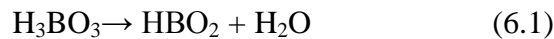
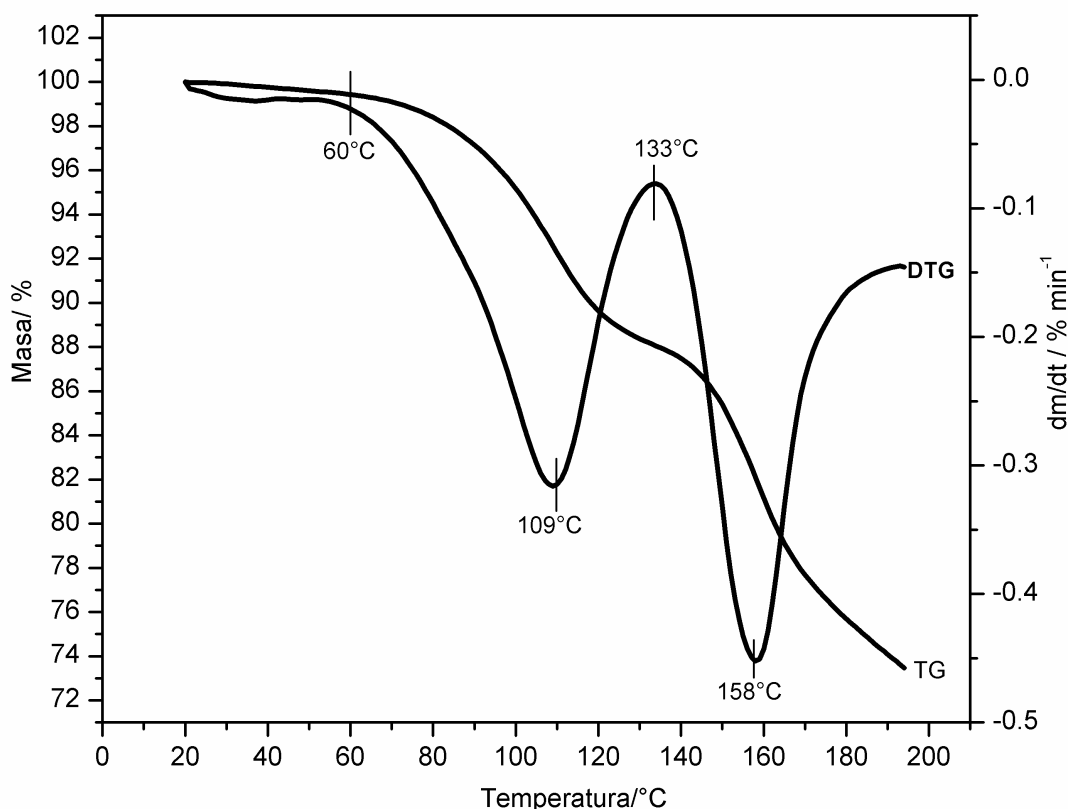


Figura 6.9. Curbele TG si DTG ale acidului boric

Întrucât pe domeniul de temperatură luat în studiu acidul boric suferă procese cu pierdere de masă, peste procesele de descompunere termică a fosfaților se suprapun procesele de deshidratare a acidului boric, ce pot influența și descompunerea termică a produșilor cu bor (figurile 6.10-6.13).



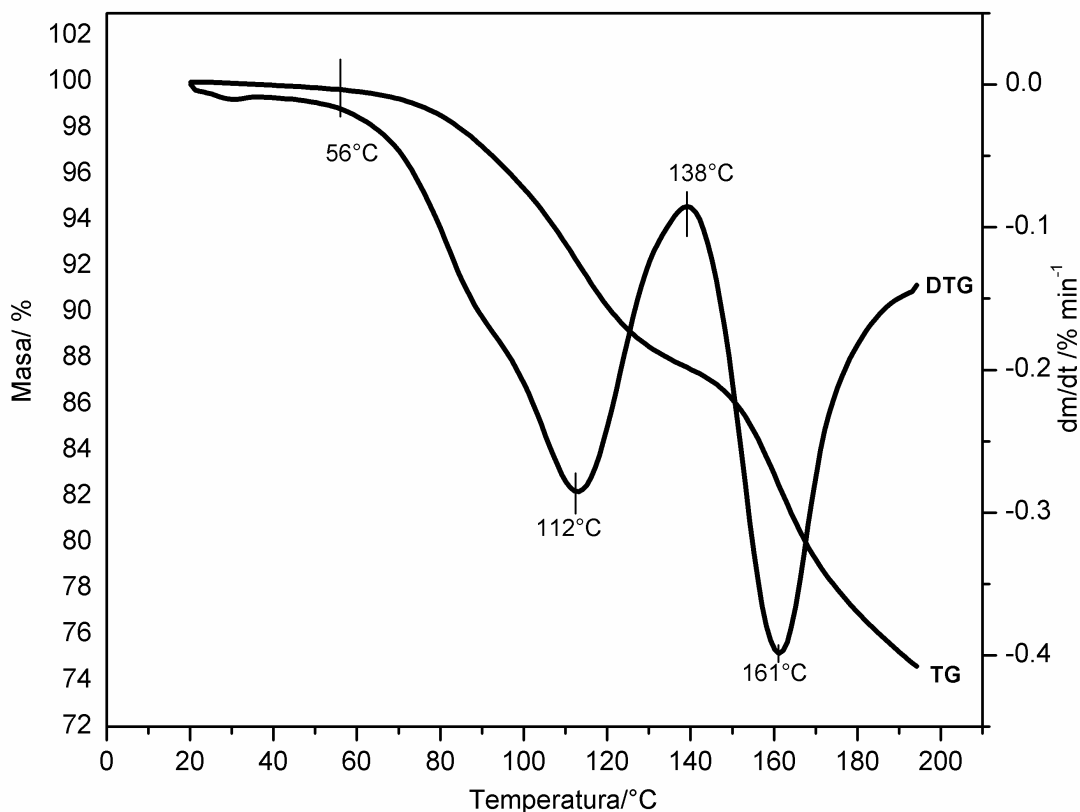
**Figura 6.10.** Curbele TG și DTG ale probei B

Analiza termică a produsului B a indicat că profilul curbei TG este asemănător cu cel al probei A. Din analiza curbei DTG se constată că:

- în intervalul 60 - 133°C are loc o pierdere continuă de masă de 11,30% cu viteză maximă la temperatura de 109°C, atribuită eliminării unui mol de amoniac din fosfatul diamoniacal care trece în fosfat monoamoniacal, peste care se suprapune eliminarea apei din acidul boric;
- în intervalul 133-190°C descompunerea termică are loc cu viteza maximă la 158°C și pierderea de masă este de 14,1%. Pierderea de masă este atribuită începutului proceselor de descompunere termică a fosfatului monoamoniacal



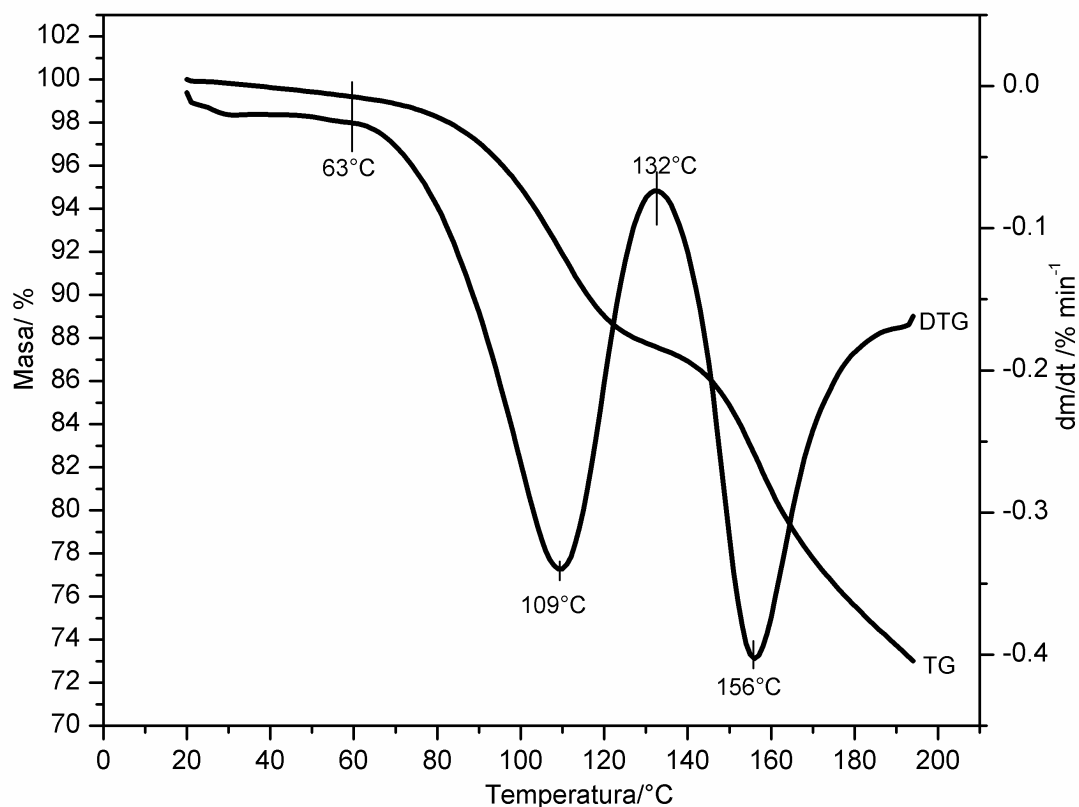
format, peste care se suprapune pierderea de apă din acidul metafosforic, conform reacției 6.2.



**Figura 6.11.** Curbele TG și DTG ale probei C

Curba TG obținută pentru produsul C prezintă un profil asemănător cu produșii A și B. Pe curba DTG a probei C se pun în evidență de asemenea două etape în care proba pierde masă.

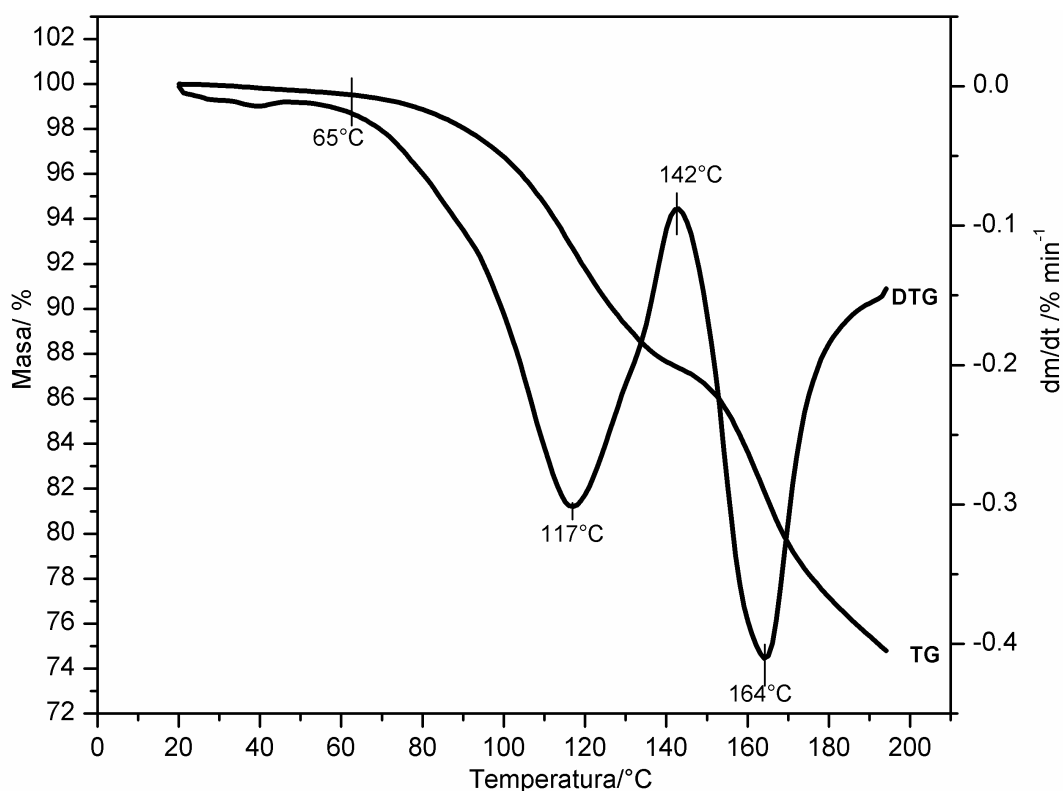
- în intervalul de temperatură 56-138°C, descompunerea termică are loc cu viteză maximă la 112°C, produsul pierde 12,4% din masa inițială.
- în intervalul de temperatură 138 – 190°C, produsul pierde încă 12,6% masă, viteza maximă de descompunere corespunzând temperaturii de 161°C.



**Figura 6.12.** Curbele TG si DTG ale probei D

Datele din figura 6.12 ( proba D) indică următoarele:

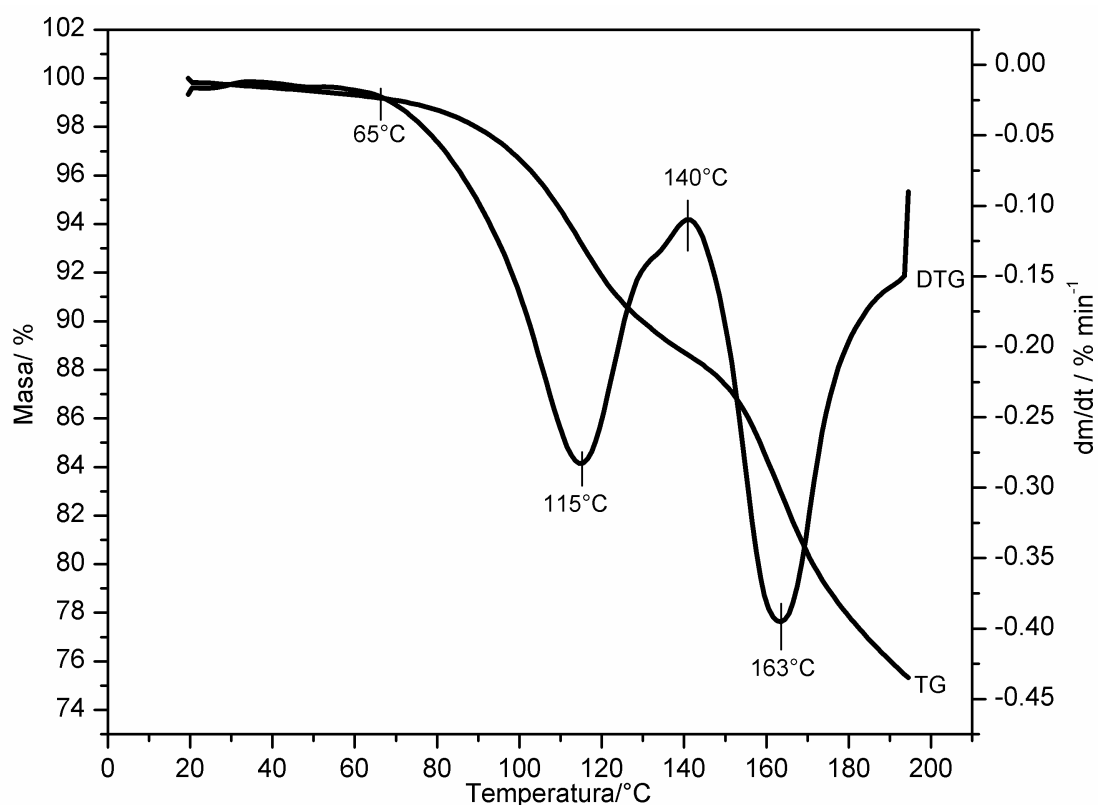
- curba TG prezintă un profil asemănător cu curbele corespunzătoare probelor A -C;
- de pe curba DTG se observă că proba suferă pierdere de masă tot în două etape:
  - în intervalul de temperatură 63-132°C, pierderea de masă este de 11,5%, cu viteza maximă la 109°C;
  - în intervalul de temperatură 132-190°C, proba pierde încă 13,9% masă, viteza maximă a procesului de descompunere termică fiind la temperatura de 156°C.



**Figura 6.13.** Curbele TG si DTG ale probei **E**

Curba TG corespunzătoare descompunerii probei E prezintă un profil asemănător cu curbele corespunzătoare restului probelor din serie. Proba pierde masă în două etape:

- în intervalul 65-142°C, când proba pierde 12% din masa inițială, iar viteza maximă de descompunere termică are loc la 117°C;
- în intervalul 142-190°C, viteza maximă de descompunere termică se înregistrează la temperatura de 164°C, iar pierderea de masă este de 11,7%



**Figura 6.14.** Curbele TG si DTG ale probei F

La încălzirea cu viteză constantă a probei F, între 65-140°C, pierderea de masă, cu viteza maximă la 115°C, este de 10,5%. Prin continuarea încălzirii, proba suferă o pierdere de masă de 12,7% cu viteza maximă la 163°C. Profilul curbei TG este asemănător cu al curbelor corespunzătoare celorlalte probe din serie. Pierderile de masă înregistrate pentru produșii C - F sunt atribuite proceselor discutate în cazul produsului B.

Pierderile de masă suferite de produșii de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac fără și cu adaos de acid boric și intervalele de temperatură corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 6.10.

**Tabelul 6.10.** Pierderile de masă la descompunerea termică a probelor A – F

Sim- bol pro- bă	Etapa 1			Etapa 2			Pier- dere totală masă/ %
	Interval temp/°C	T <sub>w max 1</sub> / °C	Pier- dere masă/ %	Interval temp/C	T <sub>w max 2</sub> / °C	Pier dere masă/ %	
<b>A</b>	65 -144	115	11,2	144-190	166	12	23,2
<b>B</b>	60 - 133	109	11,30	133-190	158	14,1	25,4
<b>C</b>	56 - 138	112	12,40	138-190	161	12,60	25,0
<b>D</b>	63 - 132	109	11,50	132-190	156	13,9	25,4
<b>E</b>	65 - 142	117	12,00	142-190	164	11,7	<b>23,7</b>
<b>F</b>	65 - 140	115	10,5	140-190	163	12,7	23,2

T<sub>w max i</sub> – temperatura la care procesul decurge cu viteză maximă

Din datele prezentate în tabelul 6.10 se observă că în intervalul de temperatură 65-190°C probele E și F, suferă cele mai mici pierderi de masă din serie (23,7 respectiv 23,2%) fiind apropiate de pierderile de masă înregistrate pentru proba A fără bor (23,2%). În același interval de temperatură, pierderile totale de masă ale probelor B – D sunt mai mari decât ale probei A, respectiv E – F.

Pe de altă parte, temperatura la care începe descompunerea termică a fosfatului monoamoniacal este deplasată spre valori mai ridicate în cazul probelor E și F, față de probele B, C și D (142°C, respectiv 140°C, față de 133°C, 138°C și 132°C), fiind apropiate de temperatura de 144°C, corespunzătoare probei A. Prin urmare, stabilitatea termică a probelor E și F este similară cu a probei A (fosfați de amoniu fără bor). Comparativ cu stabilitatea termică a probei A, cea a probelor B – D este mai redusă.

În consecință, prin introducerea de acid boric în masa de reacție la rapoarte molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \geq 1,5$  (probele E și F), se obțin îngrășăminte cu stabilitate termică apropiată de cea a îngrășământului fără bor, cu pierderi minime în element nutritiv la prelucrare. În scopul unei omogenizări cât mai eficiente a reactanților, nu se recomandă adaosul de acid boric la sfârșitul procesului de neutralizare (care

corespunde probei F). Drept urmare, s-a propus introducerea acidului boric în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 ceea ce corespunde pH -ului 6 al amestecului de reacție.

### 6.2.3. Concluzii

- Studiile întreprinse au urmărit identificarea condițiilor optime de sinteză a fosfaților de amoniu cu bor, utilizând ca sursă de bor acidul boric.
- În acest scop, a fost urmărit procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, cu introducerea acidului boric în aceeași proporție, în diferite etape ale procesului de neutralizare, fiind sintetizați următorii produși:
  - ✓ **produsul A**, fără adaos de acid boric;
  - ✓ **produsul B**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la începutul procesului de neutralizare;
  - ✓ **produsul C**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 0,5;
  - ✓ **produsul D**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1;
  - ✓ **produsul E**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5;
  - ✓ **produsul F**, cu acidul boric introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării.
- S-a constatat că punctele de inflexiune de pe curbele de neutralizare corespunzătoare formării fosfatului mono, respectiv diamoniacal au corespuns unor rapoarte molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv unui pH similar pentru toate cazurile studiate. Ca atare, procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac nu a fost influențat nici de adaosul acidului boric în masa de reacție, nici de momentul introducerii acestuia. Din aceste considerente se poate afirma că pH-ul este parametrul de control al procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu microelementul bor.
- Analiza chimică a produșilor sintetizați, uscați la 60°C, până la masă constantă, a pus în evidență faptul că adaosul borului în proporție de 1% nu a modificat

semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor. Valoarea raportului N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,37 pentru produsul A, respectiv 0,38 0,37 0,36 0,37 0,37 pentru produșii B -F) a indicat că toți produșii sintetizați sunt amestecuri de fosfat monoamoniacal și fosfat diamoniacal.

▪ Analiza termică efectuată pe intervalul 20-190°C a indicat că produșii E și F obținuți prin introducerea acidului boric la valori ale raportului molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ≥ 1,5 au avut stabilitate termică similară produsului A (fără adaos de bor) și pierderi în element nutritiv practic identice cu ale produsului A. Totuși, pentru realizarea unei omogenizări cât mai bune a reactanților (o înglobare uniformă a borului în produs), s-a propus introducerea acidului boric în masa de reacție la raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = 1,5 respectiv pH = 6.

### **6.3. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaos de cantități variabile de acid boric la același raport molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al masei de reacție**

Studiile au urmărit influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor. S-au sintetizat îngrășăminte de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și cantități variabile de acid boric introdus în masa de reacție în condițiile optime de lucru, stabilite în paragraful 6.2.2. Pentru fiecare amestec de reacție în parte, s-a studiat procesul de neutralizare, respectiv variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Produșii obținuți au fost aduși la masă constantă și au fost supuși ulterior unui studiu complex care a cuprins analiză chimică, analiză termică, difracție de radiații X, spectrofotometrie în infraroșu și analiză microstructurală SEM/EDAX.

### 6.3.1. Studii asupra procesului de neutralizare

Prin adaosul unor cantități variabile de acid boric în cursul procesului de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la un raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 și pH – 6, s-au obținut produșii:

- ✓ **produsul E0.05** cu 0,05 % bor;
- ✓ **produsul E0.1** cu 0,10 % bor;
- ✓ **produsul E0.5** cu 0,50 % bor;
- ✓ **produsul E1.0 (E)** cu 1,00 % bor.

Conținutul în bor s-a calculat ca masa (grame) de bor raportată la 100g fosfat diamoniacal.

Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar și masic  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și adaos de cantități variabile de acid boric în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 este prezentată în tabelele 6.11.-6.14.

**Tabelul 6.11.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului E0.05

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,90
0,306	0,052	1,00
0,459	0,078	1,35
0,612	0,104	1,89
0,765	0,130	2,64
0,918	0,156	3,07
1,071	0,182	4,54
1,224	0,208	5,10
1,377	0,234	5,69
1,530	0,260	6,06
1,683	0,286	6,31
1,836	0,312	6,86
1,989	0,338	7,21
2,142	0,364	8,15
2,295	0,390	8,86



**Tabelul 6.12.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului E0.1

Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,90
0,306	0,052	0,97
0,459	0,078	1,37
0,612	0,104	2,23
0,765	0,130	2,57
0,918	0,156	3,15
1,071	0,182	4,38
1,224	0,208	5,20
1,377	0,234	5,79
1,530	0,260	5,99
1,683	0,286	6,38
1,836	0,312	7,10
1,989	0,338	7,45
2,142	0,364	8,40
2.295	0,390	8,81

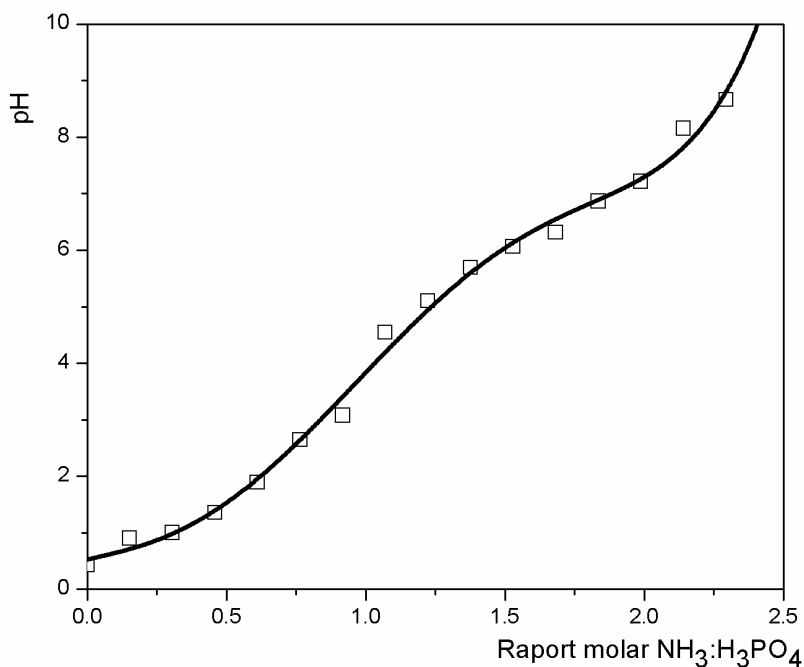
**Tabelul 6.13.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului E0.5

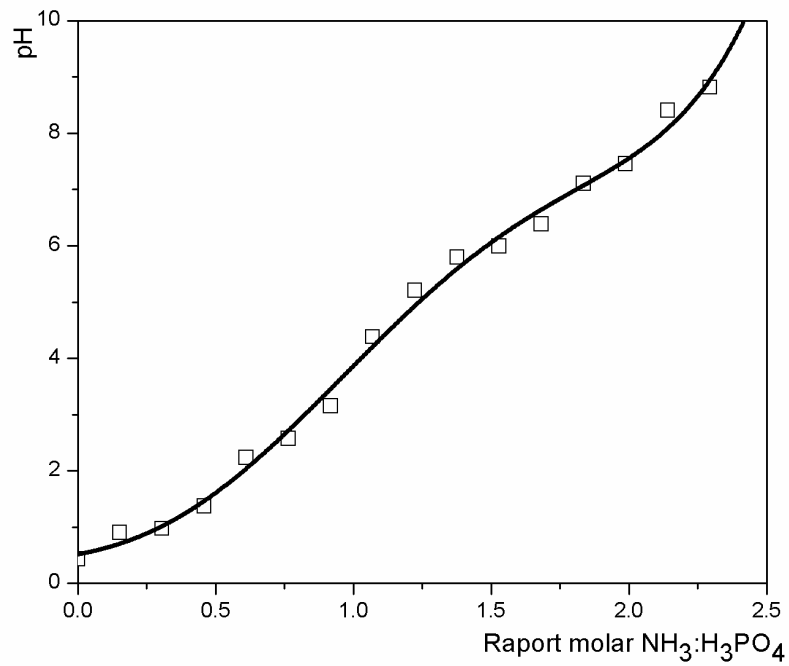
Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,90
0,306	0,052	1,05
0,459	0,078	1,60
0,612	0,104	1,85
0,765	0,130	2,78
0,918	0,156	3,23
1,071	0,182	4,57
1,224	0,208	5,18
1,377	0,234	5,65
1,530	0,260	6,11
1,683	0,286	6,76
1,836	0,312	6,84
1,989	0,338	7,20
2,142	0,364	8,15
2.295	0,390	8,75

**Tabelul 6.14.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului E

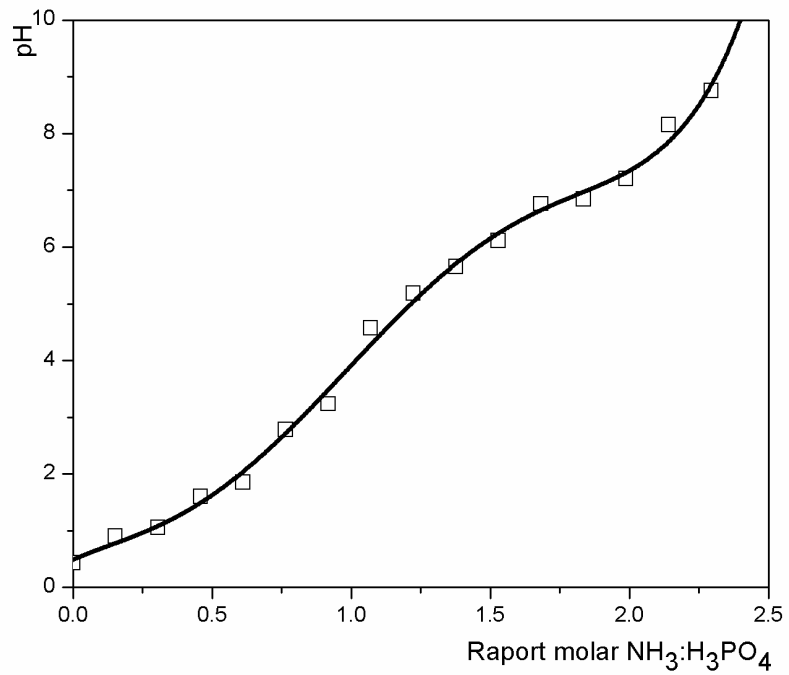
Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,97
0,306	0,052	1,15
0,459	0,078	1,64
0,612	0,104	2,16
0,765	0,130	2,74
0,918	0,156	3,30
1,071	0,182	4,63
1,224	0,208	5,27
1,377	0,234	5,72
1,530	0,260	6,21
1,683	0,286	6,66
1,836	0,312	7,10
1,989	0,338	7,77
2,142	0,364	8,56
2.295	0,390	8,86

Curbele de neutralizare corespunzătoare sunt redată în figurile 6.15 – 6.18.

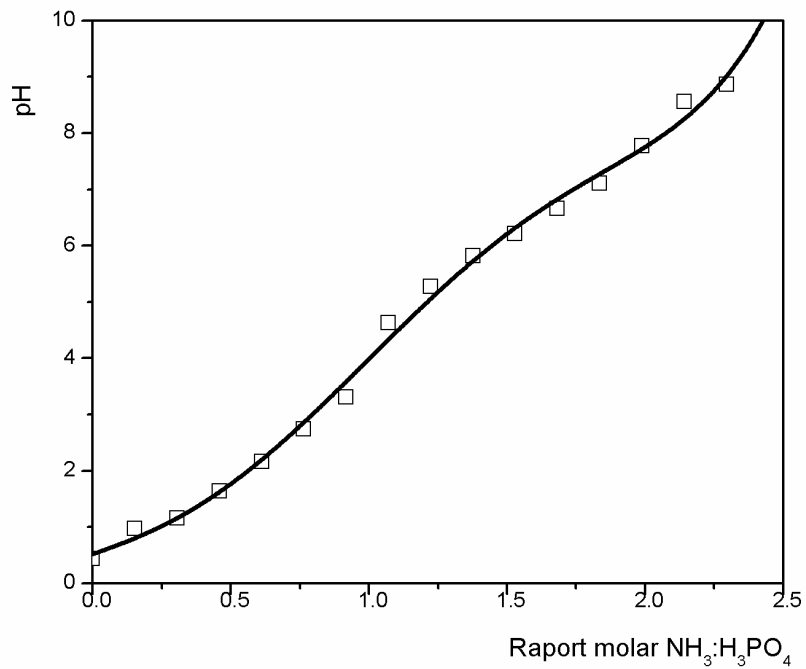
**Figura 6.15.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului E0.05



**Figura 6.16.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului E0.1

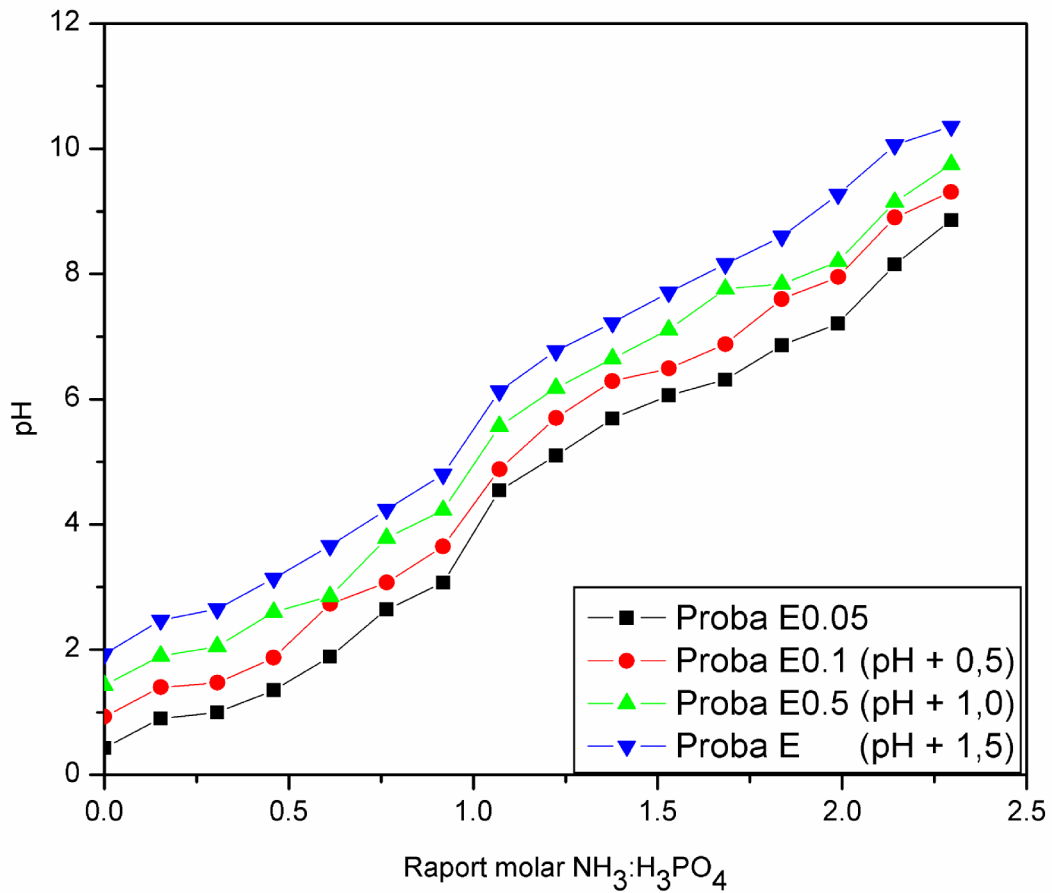


**Figura 6.17.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului E0.5



**Figura 6.18.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului E

In figura 6.19 se prezintă curbele de variație a pH-ului cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  pentru produșii cu conținut variabil în bor adăugat în masa de reacție sub formă de acid boric la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 ( E0.05, E0.1, E0.5, E).



**Figura 6.19.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și cantități variabile de acid boric introdus la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5

Expresiile funcțiilor matematice ale dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  stabilite prin prelucrarea matematică a datelor experimentale cu ajutorul programului Origin 7.0 sunt prezentate în tabelul 6.15.

**Tabelul 6.15.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependenței pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor E0.05, E0.1, E0.5 și E

Simbol probă	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
<b>E0.05</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,52942 \quad B_1 = 1,14714 \quad B_2 = -0,45765$ $B_3 = 6,63547 \quad B_4 = -5,11514 \quad B_5 = 1,09561$	0,99552
<b>E0.1</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,51855 \quad B_1 = 0,95042 \quad B_2 = 1,50773$ $B_3 = 3,28645 \quad B_4 = -3,09792 \quad B_5 = 0,69936$	0,99526
<b>E0.5</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,49088 \quad B_1 = 2,18176 \quad B_2 = -3,08972$ $B_3 = 9,41815 \quad B_4 = -6,39295 \quad B_5 = 1,30599$	0,99650
<b>E</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,52099 \quad B_1 = 1,72516 \quad B_2 = 0,24737$ $B_3 = 3,97156 \quad B_4 = -3,14803 \quad B_5 = 0,66841$	0,99614

Din figurile 6.15-6.18 se observă că toate curbele de neutralizare au un profil asemănător prezentând câte două inflexiuni, care corespund finalizării procesului de formare a fosfatului monoamoniacal, respectiv a fosfatului diamoniacal. În tabelul 6.16 se prezintă pH-ul masei de reacție, respectiv raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  corespunzătoare punctelor de inflexiune pentru produșii A, E0.05, E0.1, E0.5 și E.

**Tabelul 6.16.** Raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  și pH-ul în punctele de inflexiune ale curbelor de dependență pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor A, E0.05, E0.1, E0.5, E

Simbol probă	Punct de inflexiune 1		Punct de inflexiune 2	
	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH
<b>A</b>	1,0	3,91	1,80	6,94
<b>E0.05</b>	1,0	3,83	1,87	7,23
<b>E0.1</b>	1,0	3,86	1,87	7,30
<b>E0.5</b>	0,95	3,70	1,83	7,14
<b>E</b>	1,0	3,98	1,90	7,32

Se observă că pH-ul masei de reacție și rapoartele molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  corespunzătoare primului punct de inflexiune variază în limite restrânse. Al doilea

punct de inflexiune apare la valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  apropiate pentru toate probele. Prin urmare, se poate spune că până la o valoare limită de 1% bor în produșii finali, adaosul acidului boric nu influențează semnificativ procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac.

### 6.3.2. Caracterizarea produșilor solizi

Probele aduse la masă constantă prin uscarea la  $60^\circ\text{C}$  au fost supuse unui studiu complex constând în analiză chimică, termică, difractometrie de radiații X, analiză spectrofotometrică în infraroșu, microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză elementară (EDAX). Prin acest studiu s-a urmărit influența cantității de acid boric introdus în masa de reacție asupra calității îngrășămintelor obținute [175].

#### 6.3.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele asupra compoziției chimice a produșilor E0.05, E0.1, E0.5 și E comparativ cu compoziția chimică a fosfaților de amoniu fără adaos de bor (proba A) sunt redată în tabelul 6.17.

**Tabelul 6.17.** Compoziția chimică a produșilor A și E0.05, E0.1, E0.5 și E

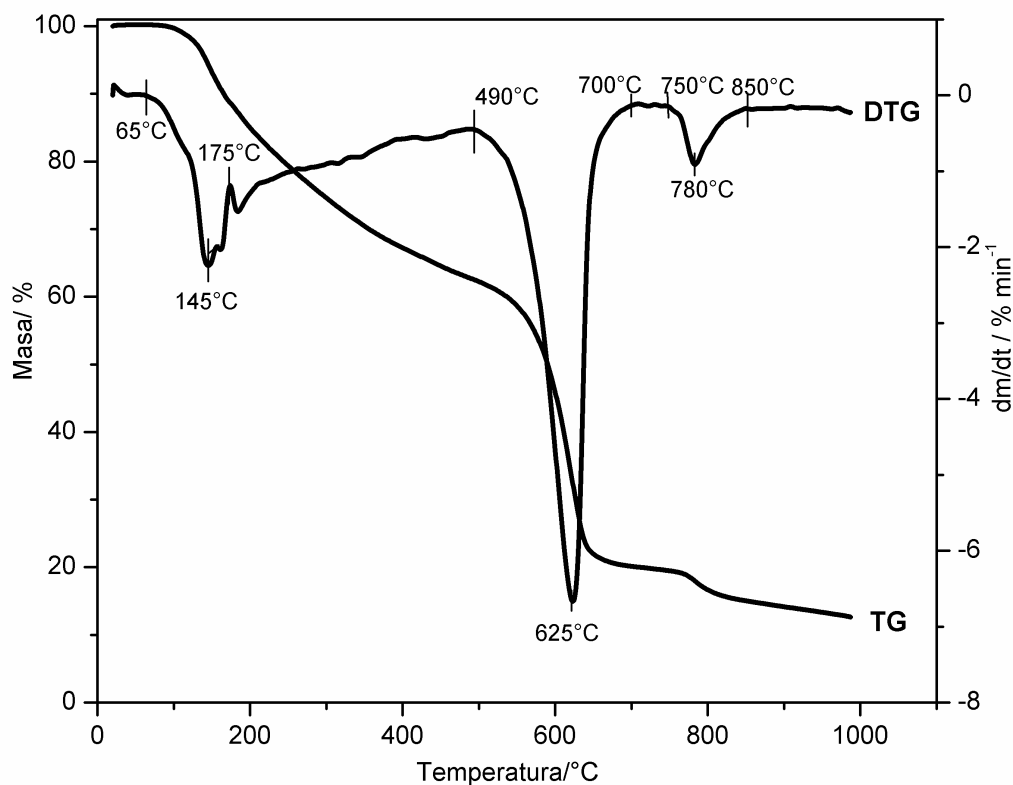
Simbol probă	$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	$\text{N-NH}_4/\%$	Raport masic $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$	Bor/ %
A	50,9	19,0	0,37	-
E0.05	50,0	20,5	0,41	0,07
E0.1	51,1	21,1	0,41	0,10
E0.5	51,9	20,1	0,39	0,50
E	49,4	19,1	0,39	0,90

Datele din tabelul 6.17 arată că adaosul borului în proporție de 0,05 – 1% modifică neesențial conținutul în  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respectiv N. În ceea ce privește raportul masic  $\text{N}/\text{P}_2\text{O}_5$ , acesta variază în intervalul 0,37 – 0,41 indicând obținerea unui amestec de fosfat diamoniacal și fosfat monoamoniacal, aspect confirmat de datele din

literatură [1, 165–167]. De asemenea, introducerea acidului boric corespunzător concentrației de 1% bor în produsul final nu modifică conținutul în macroelemente.

### 6.3.2.2. Analiza termică

S-a studiat comportarea la încălzirea cu viteză constantă ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) a probelor E0.05, E0.1, E0.5 și E prin comparație cu cea a probei A fără bor. Probele s-au încălzit în intervalul de temperatură  $20\text{--}990^{\circ}\text{C}$ , cu viteza de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , iar curbele TG și DTG s-au înregistrat la un aparat NETZSCH TG 209, în condițiile descrise în paragraful 6.1. Curbele termice TG și derivatele lor DTG corespunzătoare probei A fără bor sunt prezentate în figura 6.20, iar în figurile 6.21-6.24 sunt prezentate termogramele probelor E0.05, E0.1, E0.5 și E



**Figura 6.20.** Curbele TG și DTG ale probei A

Din figura 6.20 se observă că la încălzire cu viteză constantă ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) proba A este stabilă până la temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . De pe curba DTG se observă că prin



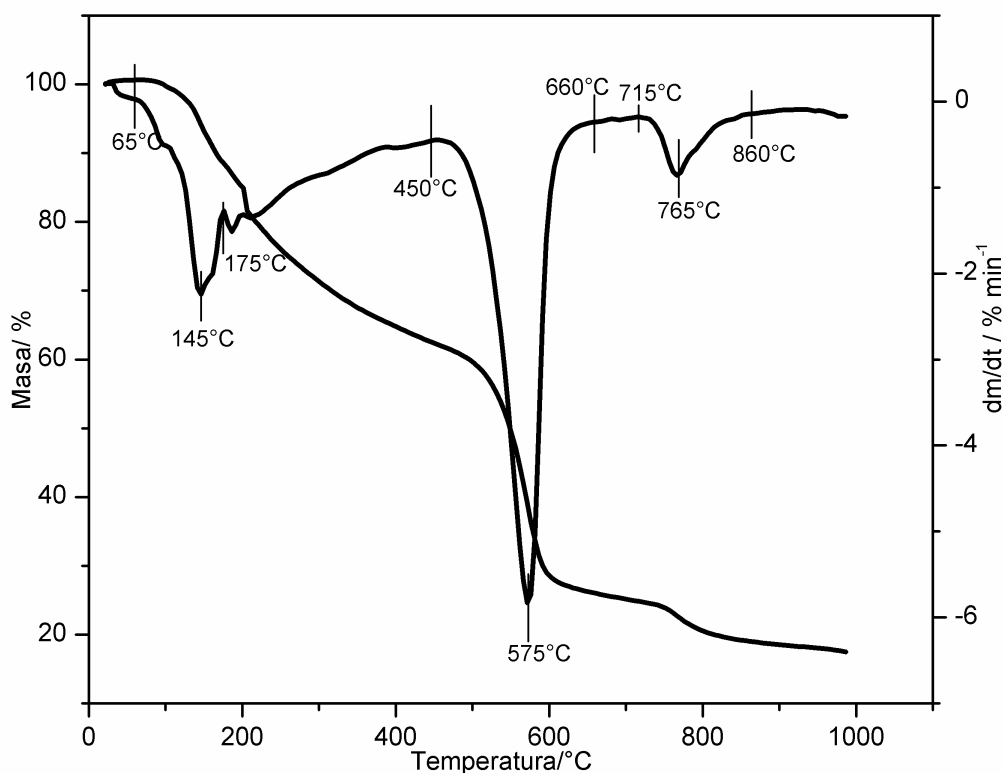
încălzire peste această temperatură, proba suferă trei procese însoțite de pierdere de masă.

- Primul proces are loc în domeniul 65-490°C și decurge în două etape. În prima etapă, pe domeniul 65-175°C, procesul atinge viteza maximă la 145°C, iar pierderea de masă, de 11,5%, este atribuită procesului de descompunere a fosfatului diamoniacal în fosfat monoamoniacal cu eliminarea unui mol de amoniac (4.1). În etapa a doua, prin încălzirea probei până la 490°C are loc descompunerea fosfatului monoamoniacal până la metafosfatul de amoniu (reacțiile 4.2 – 4.3). Procesul este însoțit de o serie de reacții de policondensare în topitură, cu eliminare de amoniac și apă de constituție, cu formarea de polimeri cu grad ridicat de policondensare, conform datelor din literatură [141- 147, 170-172, 176, 177]. Proba pierde 25,5% din masă în această etapă. Curba TG indică o pierdere de masă constantă până la temperatura de 490°C, ca atare procesele se desfășoară într-un mod foarte complex și nu pot fi separate în reacții individualizate [142, 143, 178].

- Al doilea proces cu pierdere de masă are loc în domeniul de temperatură 490-700°C, cu viteza maximă la 625°C, și este atribuit sublimării  $P_2O_5$ , obținut prin descompunerea metafosfatului de amoniu (reacția 4.4). Între 700 și 740°C masa probei rămâne constantă.

- Al treilea proces cu pierdere de masă are loc la încălzirea probei peste 740°C până în jurul temperaturii de 850°C. Descompunerea decurge mai lent, și ar putea fi atribuită degradării produșilor de policondensare.

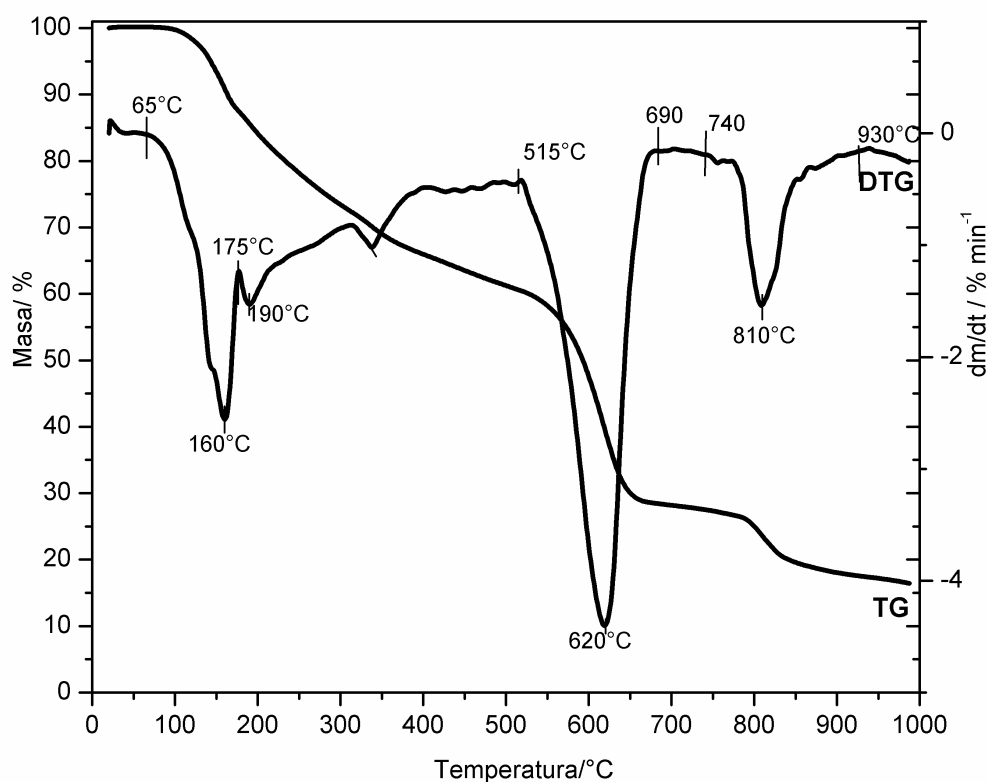
În figurile 6.21-6.24 sunt prezentate curbele TG și DTG corespunzătoare probelor E0.05, E0.1, E0.5 și E. În aceste cazuri, se au în vedere procesele de descompunere termică a acidului boric conform ecuațiilor 6.1 și 6.2 (paragraful 6.2.2.2), care se suprapun peste procesele de descompunere ale fosfaților de amoniu.



**Figura 6.21.** Curbele TG și DTG ale probei E0.05

La încălzirea cu viteză constantă de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , proba E0.05 este stabilă până la temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ . La încălzirea peste această temperatură proba suferă trei procese cu pierdere de masă în intervalul  $65\text{-}990^{\circ}\text{C}$ . Primul proces are loc în intervalul de temperatură  $65\text{-}450^{\circ}\text{C}$  când proba se descompune similar probei A (fără bor) în două etape. În prima etapă, în intervalul  $65\text{-}175^{\circ}\text{C}$  are loc descompunerea fosfatului diamoniacal în fosfat monoamoniacal cu eliminarea unui mol de amoniac, peste care se suprapune descompunerea termică a acidului boric, pierderea de masă fiind de 12%. În etapa a doua, până la  $450^{\circ}\text{C}$ , pierderea de masă este de 25,5%, fiind atribuită proceselor 4.2-4.3, și reacțiilor de policondensare.

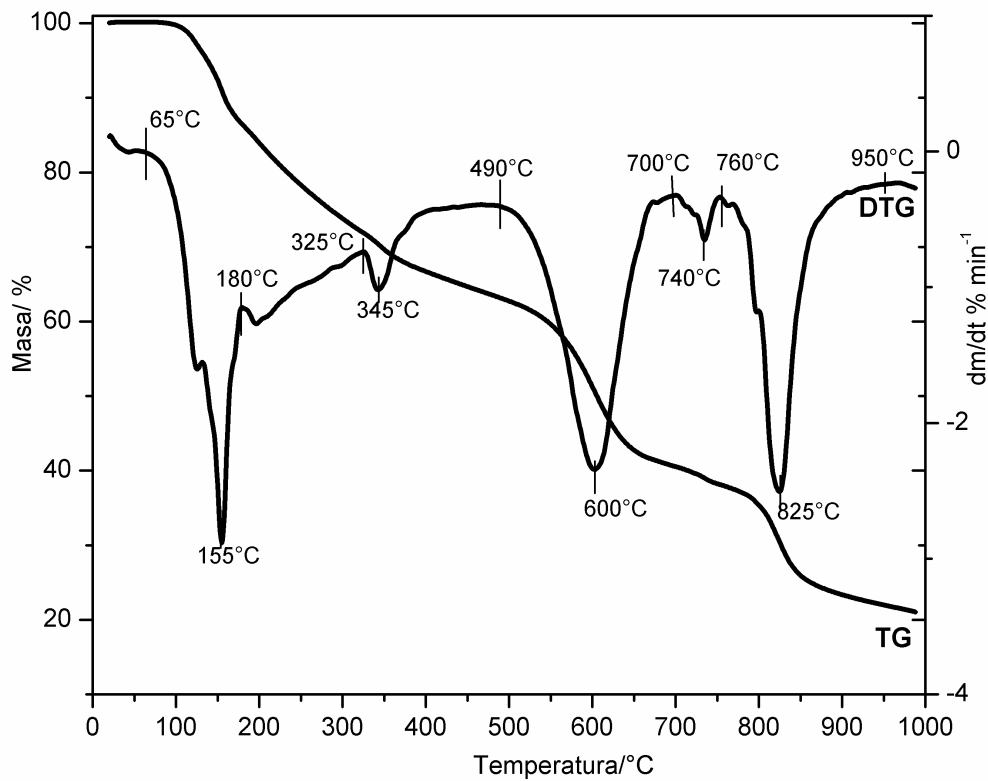
Al doilea proces cu pierdere de masă se desfășoară în intervalul  $450\text{-}660^{\circ}\text{C}$ , cu viteza maximă la  $575^{\circ}\text{C}$ ; pierderea de masă de 36% este atribuită sublimării  $\text{P}_2\text{O}_5$  format. În intervalul  $660\text{-}715^{\circ}\text{C}$  masa probei rămâne constantă. Al treilea proces se desfășoară mai lent, în intervalul  $715\text{-}860^{\circ}\text{C}$ , cu viteza maximă la  $765^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 6.22.** Curbele TG și DTG ale probei E0.1

În ceea ce privește proba E0.1, aceasta este stabilă până la temperatura de 65°C, după care suferă trei procese cu pierdere de masă.

- Primul proces are loc în intervalul 65-515°C în două etape: în prima etapă, în intervalul 65-175°C, proba pierde 12% masă; în a doua etapă în intervalul 175-515°C pierderea de masă este de 27,5%. Pierderile de masă sunt determinate de procesele descrise la descompunerea probelor A și E0.05.
- În timpul celui de al doilea proces, care se desfășoară între 515 și 690°C, proba mai pierde 31% din masă, cu viteza maximă la 620°C. Între 690 și 740°C, masa probei rămâne constantă.
- În intervalul 740- 930°C are loc o pierdere de masă de 10,3 %, cu viteza maximă la 810°C.



**Figura 6.23.** Curbele TG și DTG ale probei E0.5

Analiza termică a probei E0.5 arată că aceasta este stabilă până la temperatura de 65°C. Peste 65°C, au fost identificate trei procese cu pierdere de masă, similare probelor E0.05 și E0.1.

- Primul proces se desfășoară în intervalul de temperatură 65-490°C în două etape. Între 65 și 180°C, pierderea de masă este de 13,3%, cu viteza maximă la 155°C iar la temperaturi cuprinse între 180 și 490°C pierderea de masă este de 23,6%.
- Al doilea proces se desfășoară între 490 și 700°C, pierderea masică fiind de 25,2%. Procesul de descompunere continuă la încălzirea probei peste 700°C, remarcându-se faptul că spre deosebire de probele A, E0.05 și E0.1 între 700°C și 760°C, masa probei nu este constantă, ci apare o mică pierdere de masă, cu viteza maximă la 740°C.
- Al treilea proces se desfășoară între 760 și 950°C când proba continuă să piardă masă, cu viteză maximă la temperatura de 825°C, pierdere mai mare (19%) ca la probele cu un conținut mai scăzut în bor.

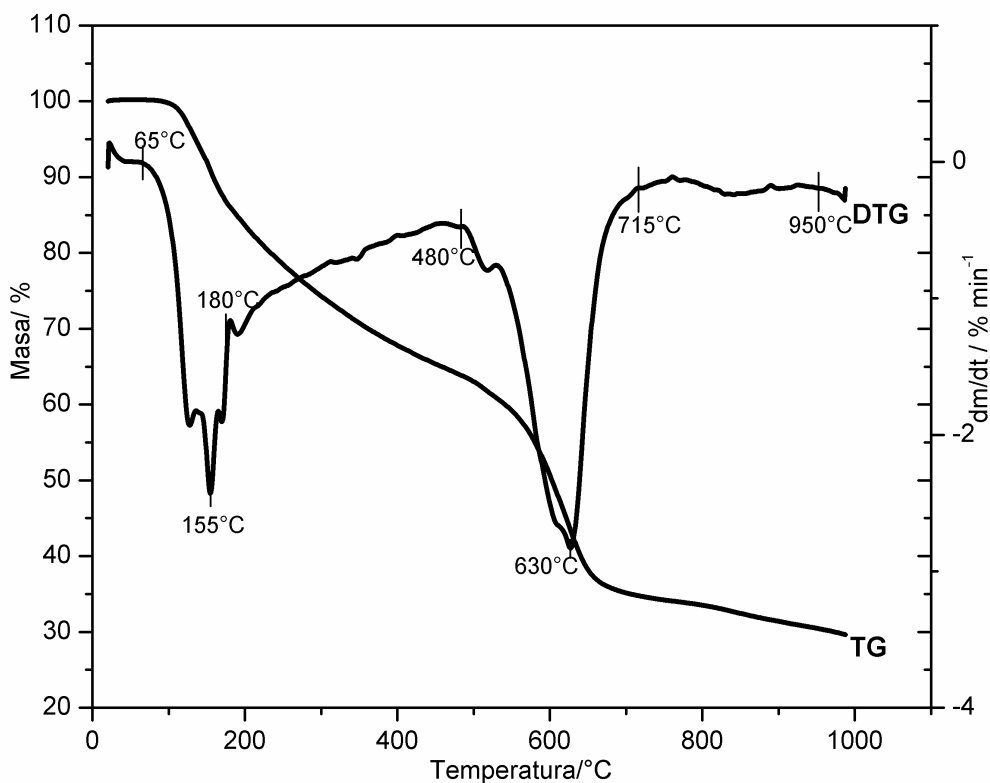


Figura 6.24. Curbele TG și DTG ale probei E

La încălzirea cu viteză constantă proba E este stabilă până la 65°C. Peste această temperatură proba suferă trei procese cu pierderi de masă ca și probele cu un conținut mai scăzut în bor.

- Primul proces corespunde domeniului 65-480°C și se desfășoară în două etape. În prima etapă, între 65 și 180°C, procesul are loc cu viteză maximă la 155°C, pierderea de masă fiind de 13,5%. În etapa a doua, între 180 și 480°C, proba mai pierde 22,6% masă.
- Între 480 și 715°C se desfășoară al doilea proces, cu viteza maximă la 630°C; în acest interval, proba mai pierde 28,9% masă.
- Între 715 și 950°C are loc al treilea proces, pierderea de masă este însă mult mai mică, de 4%; descompunerea probei E nu s-a încheiat până la 990°C.

În tabelul 6.18 sunt sintetizate rezultatele analizei termice corespunzătoare probelor A, respectiv E0.05, E0.1, E0.5 și E pe domeniul de temperatură 65-490°C caracteristic primului proces evidențiat în studiu.

**Tabelul 6.18.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare primului proces cu pierdere de masă

Simbol probă	B/%	Interval de temperatură/ °C	$T_{w \max}/^{\circ}C$	Pierdere de masă/%
<b>A</b>	0	65-175	145	37
		175-490	-	
<b>E0.05</b>	0,05	65-175	145	37,5
		175-450	-	
<b>E0.1</b>	0,1	65-175	160	39,5
		175-515		
<b>E0.5</b>	0,5	65-180	155	36,9
		180-490		
<b>E</b>	1	65-180	154	36,1
		180-480		

$T_{w \max}$  – temperatura la care procesul decurge cu viteză maximă

Se observă că până în jurul temperaturii de 500°C, comportarea termică a produșilor cu conținut de bor este asemănătoare cu cea a fosfaților de amoniu (proba A). Toți produșii suferă pierderi de masă apropiate ca valoare în aceleași intervale de temperatură. Profilul curbelor și pierderile de masă nu sunt influențate semnificativ de conținutul în bor, respectiv de cantitatea de acid boric adăugată în masa de reacție.

În tabelul 6.19 sunt sintetizate rezultatele analizei termice caracteristice celui de al doilea proces de descompunere termică.

**Tabel 6.19.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare celui de al doilea proces cu pierdere de masă

Produsul	B/%	Interval de temp/ °C	$T_{w \max}/^{\circ}C$	Pierdere de masă %
<b>A</b>	0	490-700	625	43
<b>E0.05</b>	0,05	450-660	575	36
<b>E0.1</b>	0,1	515-690	620	31
<b>E0.5</b>	0,5	490-700	600	25,2
<b>E</b>	1	480-715	630	28,9

$T_{w \max}$  – temperatura la care procesul decurge cu viteză maximă

În intervalul de temperatură ce caracterizează al doilea proces cu pierdere de masă, pierderile de masă suferite de probele cu bor sunt mai mici decât ale probei fără bor (A).

În tabelul 6.20 sunt prezentate rezultatele analizei termice pentru al treilea proces cu pierdere de masă.

**Tabel 6.20.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare celui de al treilea proces cu pierdere de masă

Simbol probă	B/%	Interval de temp./°	$T_{w \max}/C$	Pierdere de masă %		Reziduu final %
A	0	750-850	780	5		12,5
E0.05	0.05	715-860	765	6		17,6
E0.1	0,1	740-930	810	10,3		16,3
E0.5	0.5	700-760	740	3	19	21
		760-950	825	16		
E	1	715-950	—	4		29,5

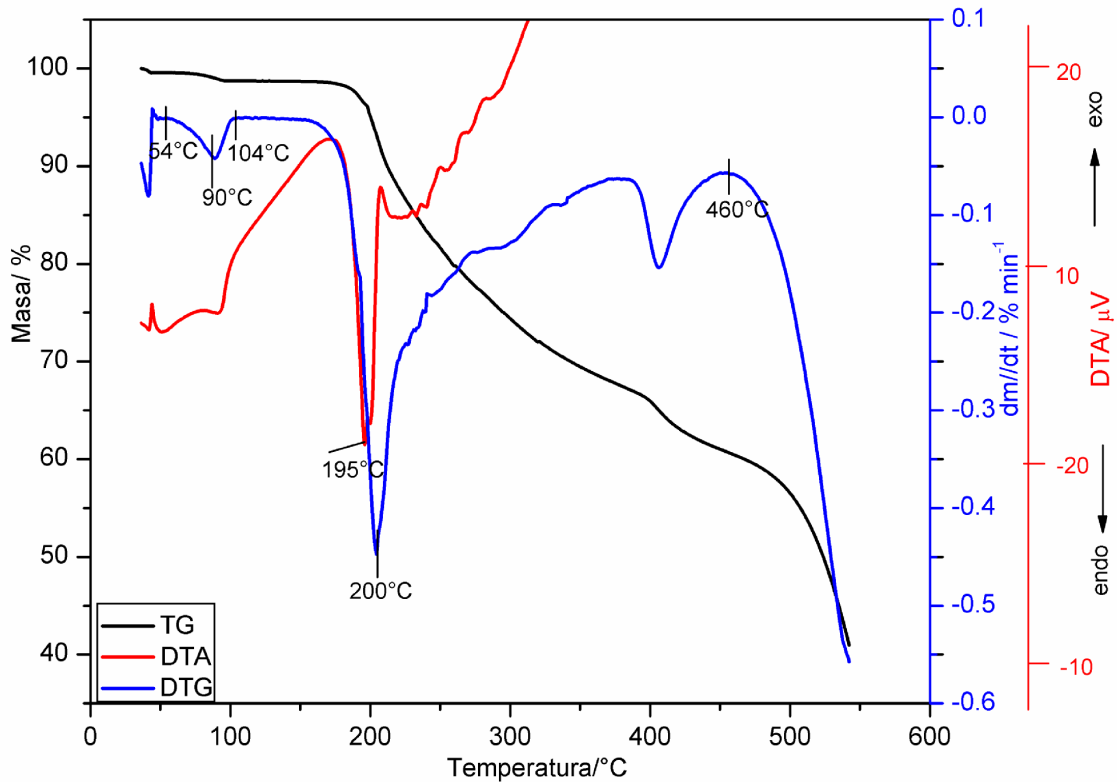
$T_{w \max}$  – temperatura la care procesul decurge cu viteză maximă

Datele din tabelul 6.20 indică faptul că pentru produsul A (fosfat de amoniu) și produsul E0.05 (fosfat de amoniu cu 0,05% bor), descompunerea termică se încheie la 850°C, respectiv 860°C. Cu creșterea conținutului de bor (produșii E0.1 și E0.5, cu 0,1 respectiv 0,5% bor) temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere se deplasează spre valori mai mari (930°C pentru proba E0.1 și 950°C pentru proba E0.5). Se constată că creșterea conținutului în bor determină o creștere a pierderii de masă care poate fi atribuită degradării polifosfaților cu grad ridicat de policondensare. Produsul E (1% bor) este mai stabil termic, practic procesul de descompunere termică nu se finalizează până la 990°C.

Analiza termică diferențială DTA, s-a realizat în regim neizoterm cu viteza de 10°C·min<sup>-1</sup> în intervalul de temperatură 30-550°C.

Curbele termice TG, DTG și DTA sunt prezentate în figurile 6.25-6.28.

Deplasările curbelor TG și DTG prezentate în figurile 6.25-6.28 față de cele prezentate în figurile 6.20, 6.22-6.24 se datorează condițiilor experimentale diferite în care au fost înregistrate cele două serii de curbe termice.



**Figura 6.25.** Curbele TG, DTG și DTA ale probei A

Pe diagrama DTA a fosfatului amoniacal se observă un pic endoterm la 195°C. Ținând cont de faptul că fosfatul monoamoniacal are punctul de topire la 190°C, picul endoterm se atribuie procesului de topire a fosfatului monoamoniacal. În corelație cu diagrama TG, acest pic este asociat cu o pierdere de masă, care nu este consecința procesului de topire. Drept urmare, se poate concluziona faptul că picul endoterm de la 200°C corespunde atât topirii cât și descompunerii fosfatului monoamoniacal [142, 172].



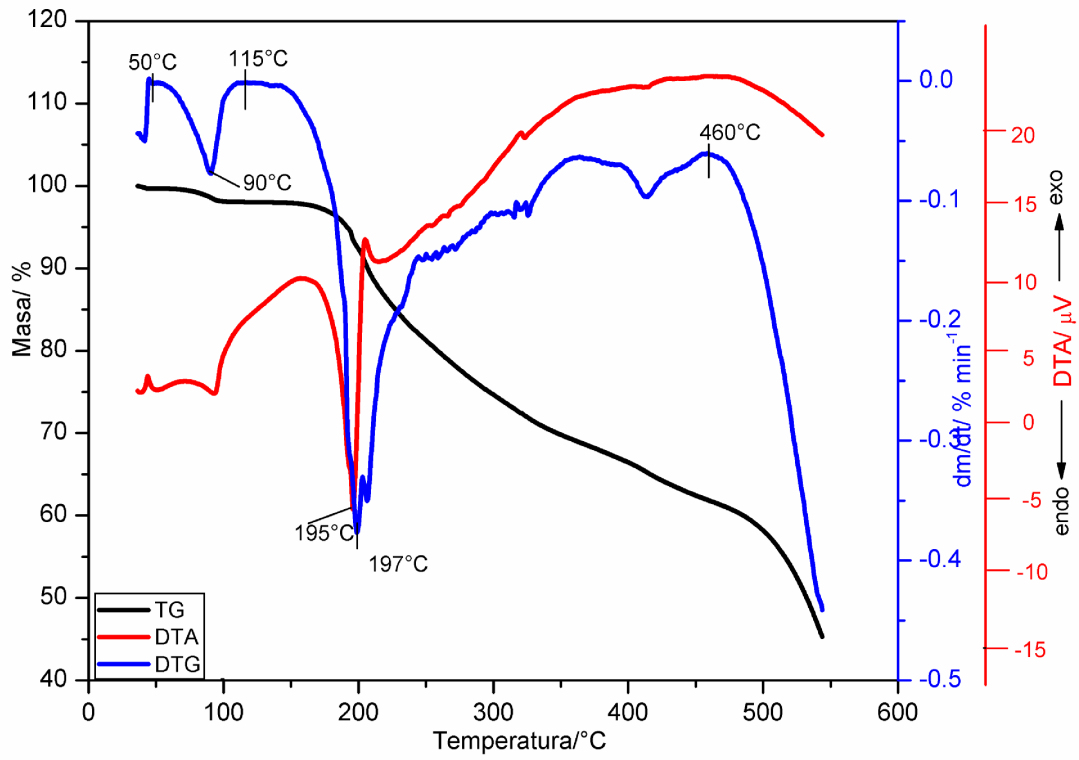


Figura 6.26. Curbele TG, DTG și DTA ale probei E0.1

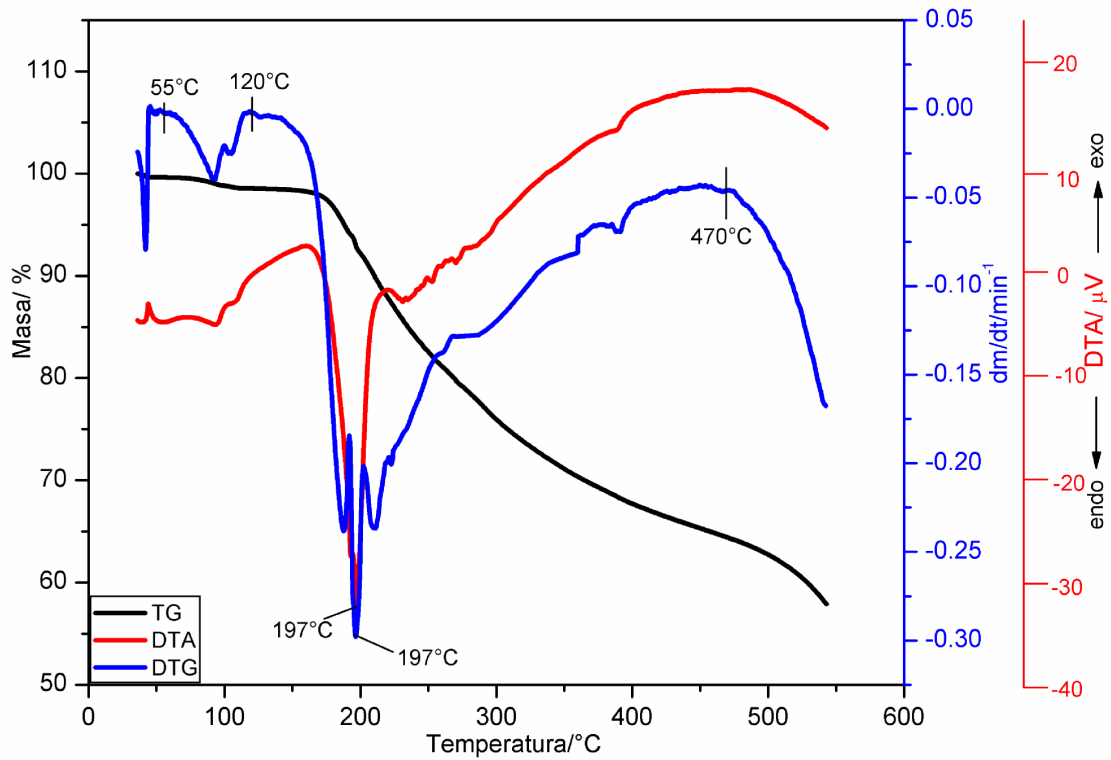
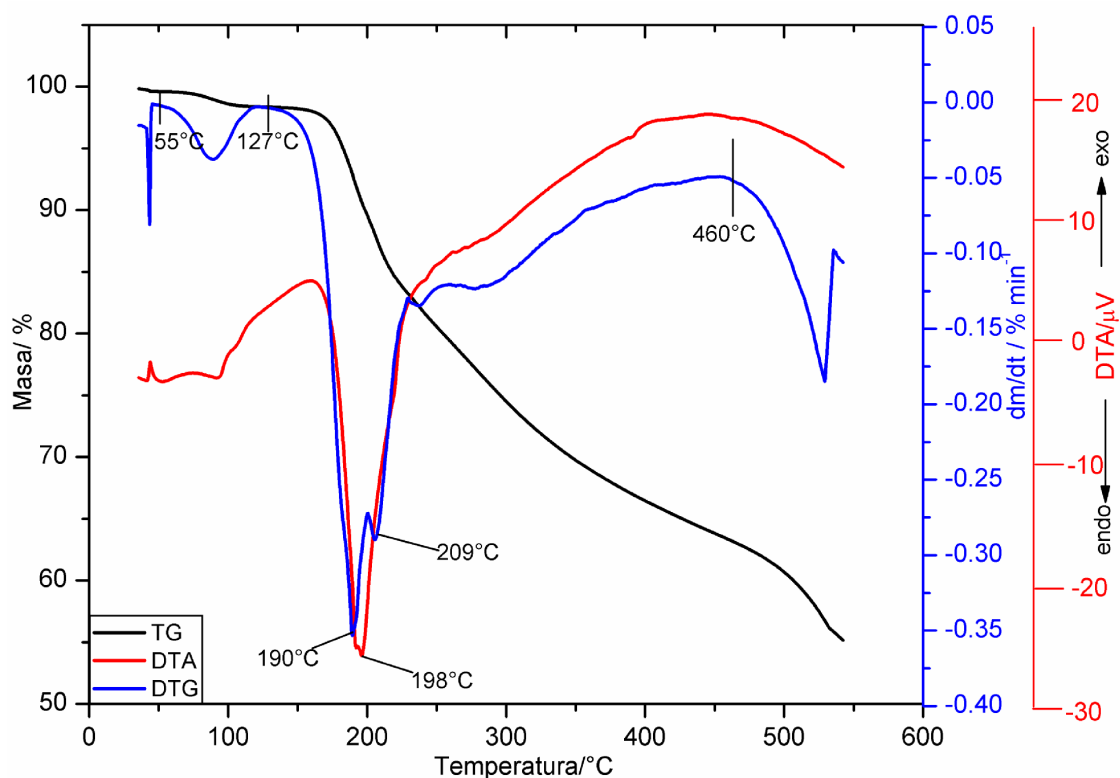


Figura 6.27. Curbele TG, DTG și DTA ale probei E0.5



**Figura 6.28.** Curbele TG, DTG și DTA ale probei E

Din analiza curbelor DTA se observă că maximele picurilor endoterme nu diferă semnificativ (195, 195°C, 197°C și 198°C). Prin urmare, adaosul acidului boric nu modifică intervalul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfaților de amoniu cu bor.

În concluzie, analiza termică a pus în evidență următoarele:

- În intervalul de temperatură 20-500°C nu are loc modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu conținut de bor, comparativ cu al fosfaților de amoniu fără bor. Stabilitatea termică a produșilor obținuți în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu este afectată. De asemenea, adaosul borului sub formă de acid boric, nu alterează calitatea nutritivă a produșilor, deoarece până la temperatura de 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor este apropiată ca valoare de cea a îngrășământului fără bor;
- În intervalul de temperatură 500–700°C, fosfații de amoniu cu bor prezintă pierderi de masă semnificativ mai mici (25,2 – 36%) decât ale fosfatului de amoniu (43%).

- Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică se deplasează spre valori mai mari: 930°C (produsul E0.1) și 950°C (produsul E0.5), comparativ cu 850°C (produsul A). Pentru produsul E, procesul de descompunere termică nu se încheie până la 990°C. Se poate afirma că adaosul acidului boric determină creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
- Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu determină o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul acidului boric în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu modifică domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului monoamonic.

### **6.3.2.3. Studii prin difracție de radiații X**

Studiul prin difracție de raze X a urmărit punerea în evidență a fazelor cristaline în produșii sintetizați. De asemenea, s-a urmărit identificarea unor eventuale faze cristaline noi, rezultate prin adaosul acidului boric în masa de reacție, cu efecte de asimilare a borului. În acest scop, difractograma probelor E0.05, E0.5 și E (figurile 6.31 – 6.33) au fost comparate cu difractogramele fosfatului de amoniu (produsul A) și ale acidului boric (figurile 6.29 și 6.30).

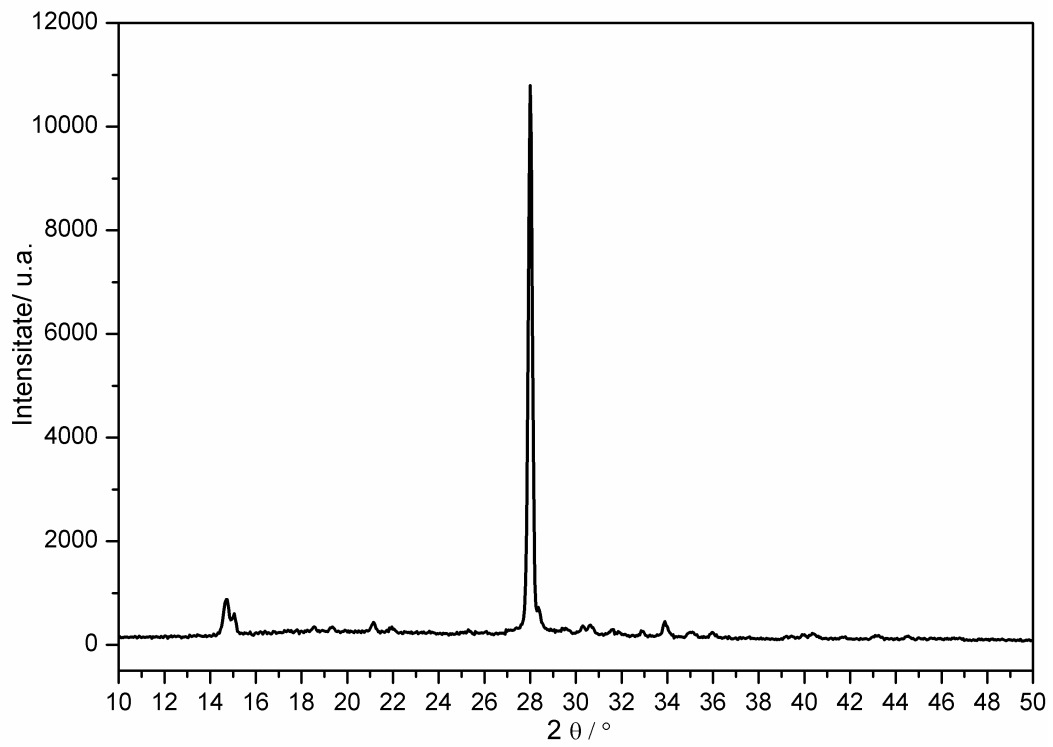


Figura 6.29. Spectrul de difracție RX al acidului boric

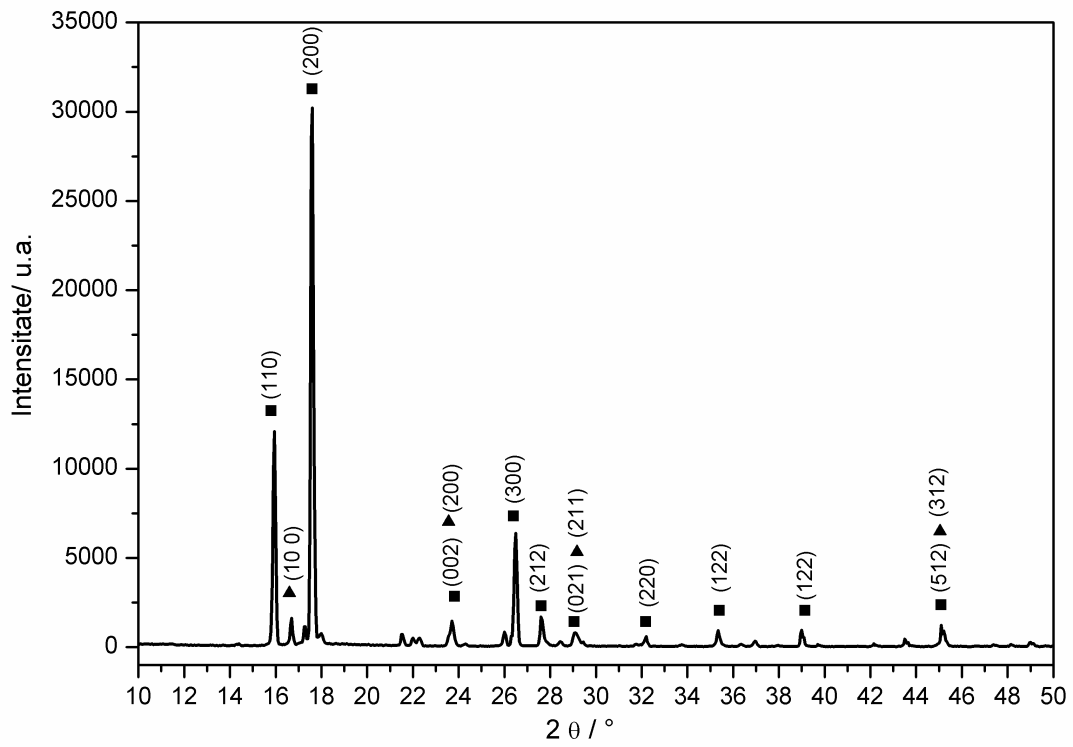


Figura 6.30. Spectrul de difracție RX al probei A

■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

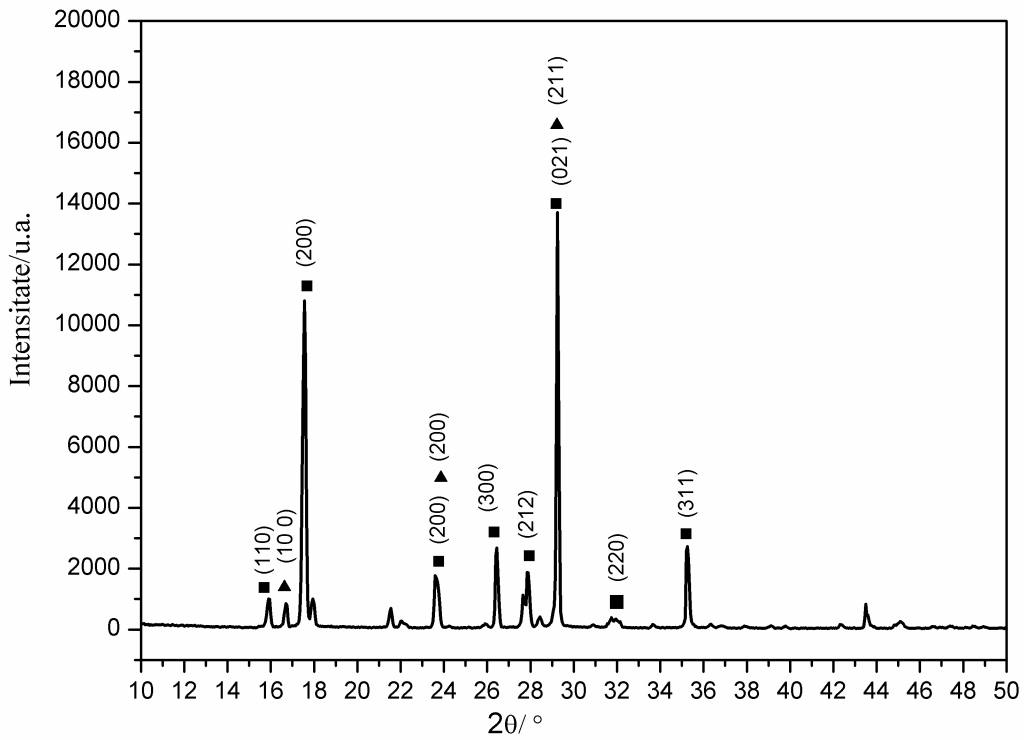


Figura 6.31. Spectrul de difracție RX al probei E0.05  
 ■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

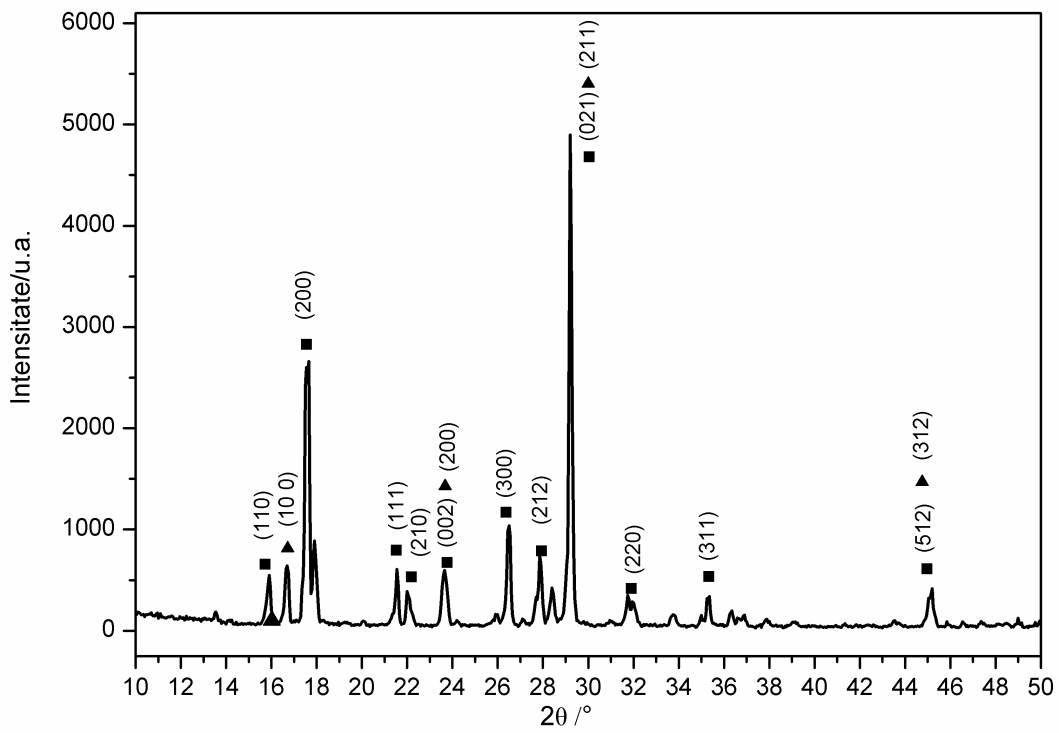
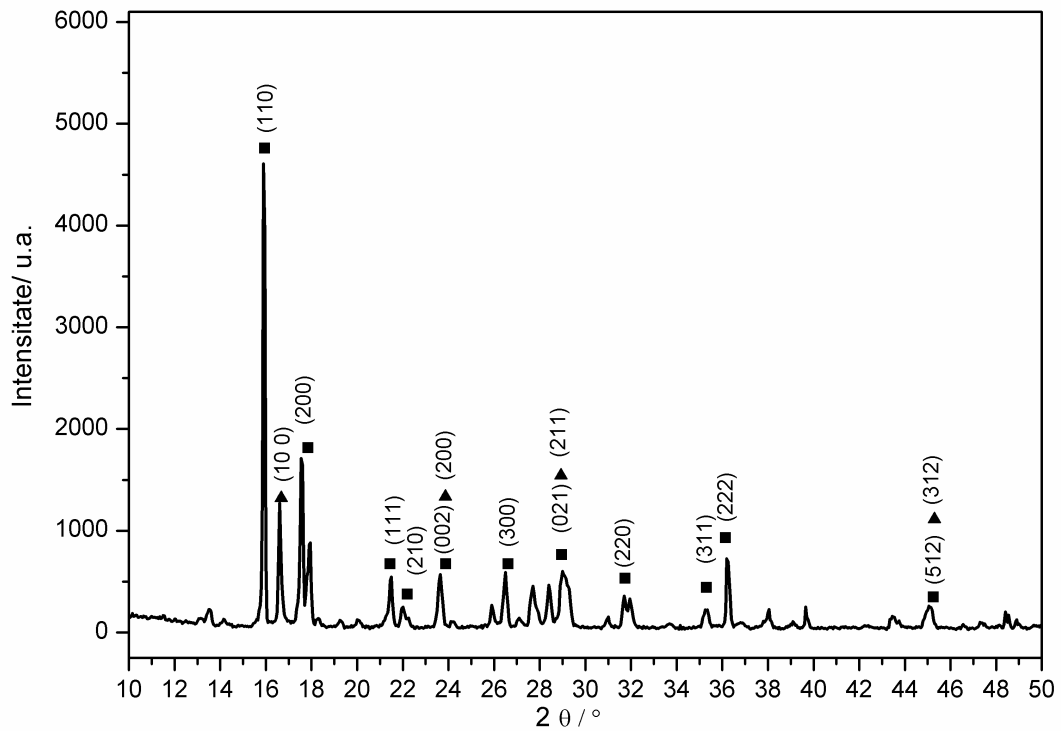
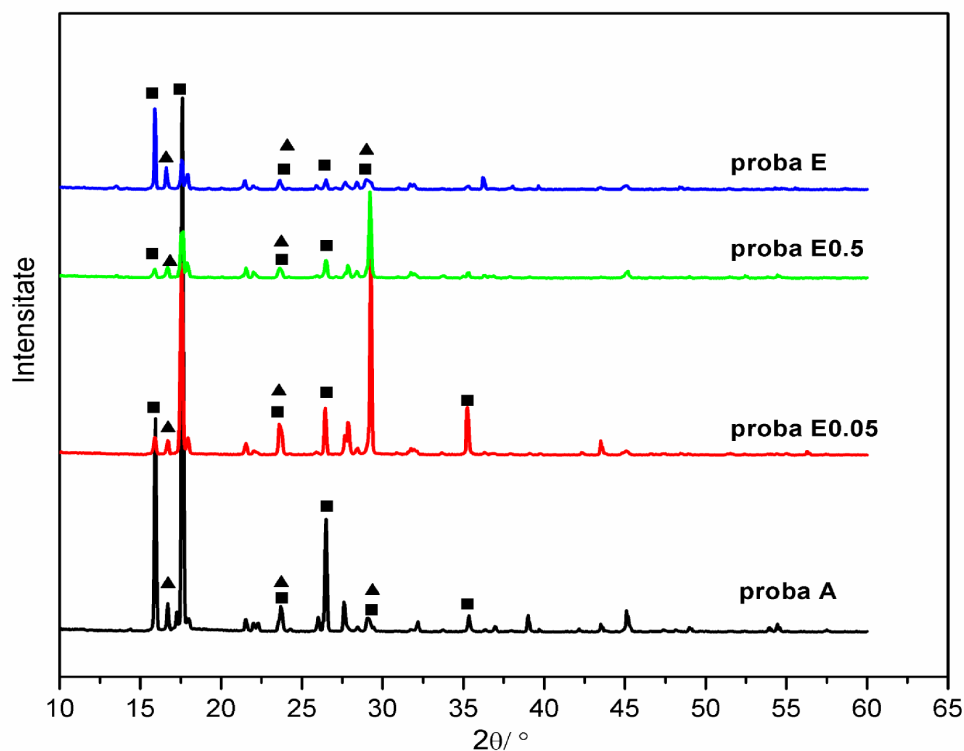


Figura 6.32. Spectrul de difracție RX al probei E0.5  
 ■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



**Figura 6.33.** Spectrul de difracție RX al probei E  
 ■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

În figura 6.34 sunt prezentate difractogramele probelor, E0.05, E0.5 și E1 comparativ cu difractograma probei A fără bor.



**Figura 6.34.** Spectrul de difracție RX al probelor cu bor în comparație cu proba A fără bor  
 ■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

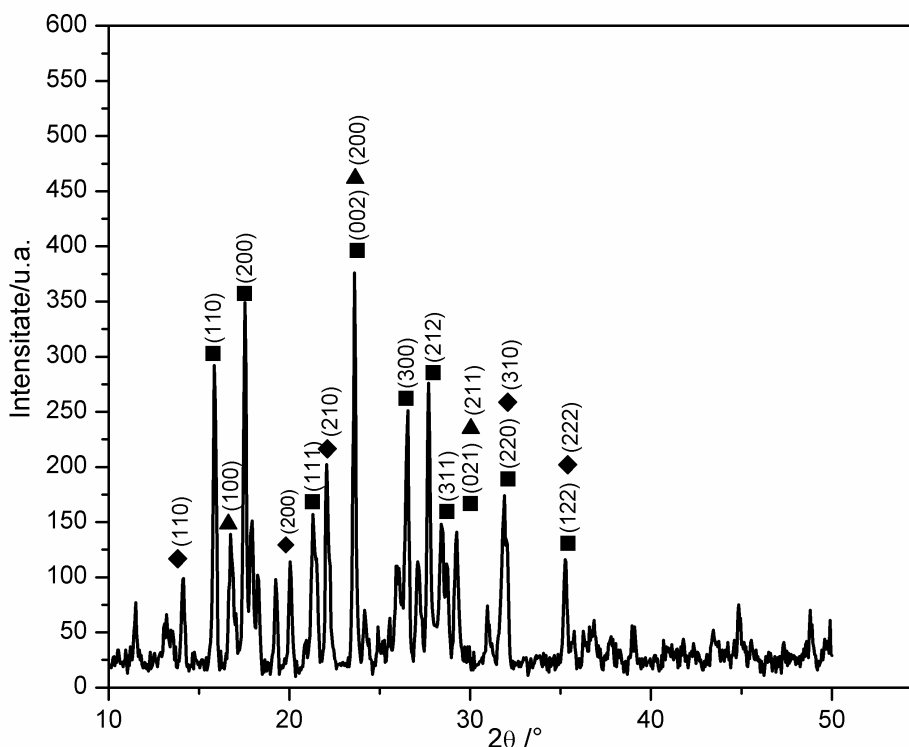
Difractograma acidului boric (figura 6.29) indică faptul că acesta este cristalizat în forma sassolite, sistem triclinic [179].

Proba A, care corespunde fosfaților de amoniu fără adaos de acid boric (figura 6.30) este cel mai bine cristalizată din serie, faza cristalină majoritară fiind  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  cristalizat în sistem monoclinic [180], alături de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , cristalizat în sistem tetragonal [181].

Difractograma fosfatului de amoniu cu 0,05% bor (figura 6.31) – proba E0.05, indică faptul că produsul obținut este foarte bine cristalizat. Fazele cristaline prezente sunt  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Produsul cu 0,5% bor (proba E0.5) a cărui difractogramă este prezentată în figura 6.32 are un grad de cristalinitate mai mic decât al produsului E0.05 (0,05% bor). Fazele cristaline prezente sunt aceleași ca la probele A și E0.05:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  monoclinic. Produsul E, cu 1% bor (figura 6.33) prezintă cel mai scăzut grad de cristalinitate. Fazele cristaline prezente sunt  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  monoclinic.

Așadar, adaosul de acid boric până la un conținut de 1% bor în produsul final, nu modifică fazele cristaline prezente în produși; gradul de cristalinitate al produșilor scade cu creșterea conținutului în bor.

În scopul punerii în evidență a compusului cu bor aflat în produsul de neutralizare, s-a preparat un produs E5 cu un conținut de 5% bor (5g B calculate la 100 g fosfat diamoniacal bor). Difractograma produsului E5 prezentată în figura 6.35 indică un grad de cristalinitate mai redus față de produșii cu un conținut mai scăzut în bor, respectiv produsul fără bor, ceea ce este în concordanță cu tendința de scădere a cristalinității produșilor sintetizați cu creșterea conținutului în bor. Se remarcă prezența celor două faze cristaline specifice produsului de bază:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  monoclinic. Alături de cele două faze cristaline care se regăsesc și în produșii A, E0.05, E0.5 și E, apare o nouă fază cristalină, acidul metaboric, cristalizat în sistem cubic,  $\text{HBO}_2$  [182]. Nu s-a pus în evidență acidul boric  $\text{HBO}_3$ . Drept urmare, se poate trage concluzia că prin uscare lentă la  $60^\circ\text{C}$ , acidul boric pierde un mol de apă, cu formarea acidului metaboric. În aceste condiții, asimilarea borului de către plante nu este alterată.



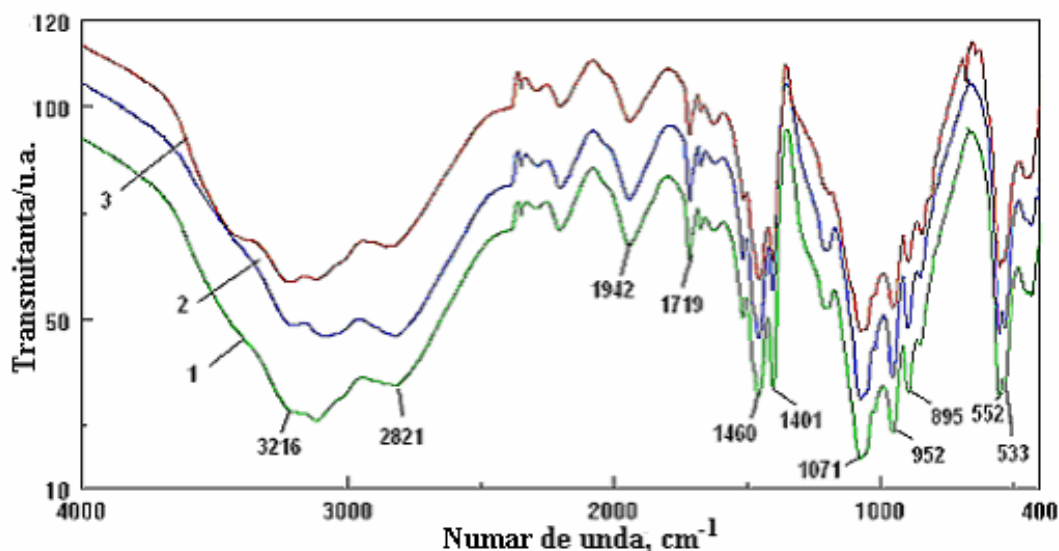
**Figura 6.35.** Spectrul de difracție RX al probei E5  
 ■  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; ▲  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; ◆  $\text{HBO}_2$



În concluzie, în condițiile de lucru descrise, la concentrații în bor de până la 1% în produșii finali, adaosul de acid boric în amestecul de reacție nu determină apariția de faze cristaline noi, corespunzătoare unor eventuale combinații între bor și fosfații din sistem, care să fie decelabile în spectrele de difracție cu radiații X. Ca atare, prin difracția de raze X, nu s-au pus în evidență modificări ale structurii produșilor cu conținut de bor, comparativ cu produsul A, fără adaos de bor. Difracția cu raze X a produsului cu un conținut mai ridicat în bor (5% bor în produsul final) pune în evidență acidul metaboric  $\text{HBO}_2$  ca unică combinație a borului prezentă în fază cristalină în produsul de neutralizare uscat lent la  $60^\circ\text{C}$ .

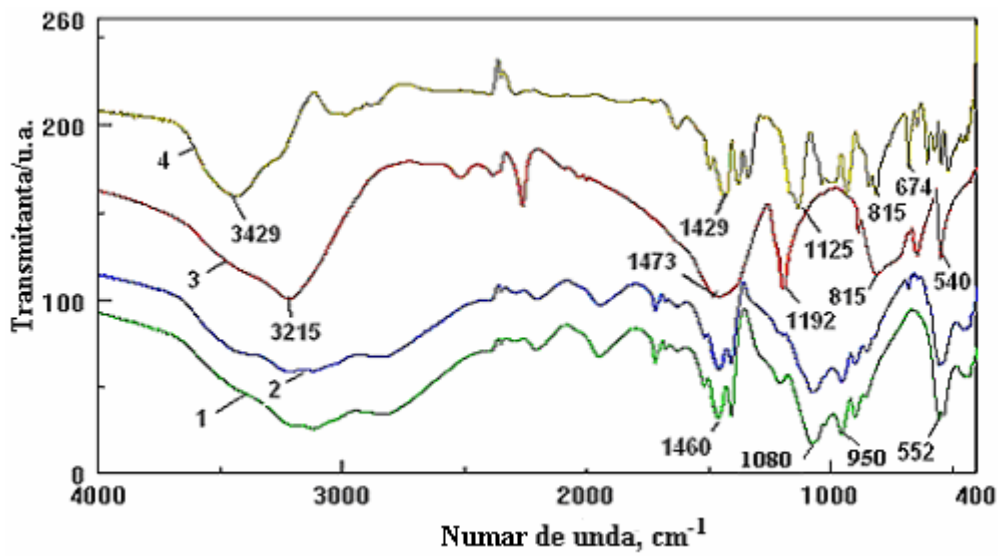
#### 6.3.2.4. Analiza spectrofotometrică în infraroșu

Probele A, E0.05, E și acidul boric au fost supuse analizei spectrofotometrice în infraroșu cu transformantă Fourier, cu scopul de a identifica apariția unor legături noi între borul și fosforul din sistem, ce ar putea afecta asimilarea borului de către plante și implicit calitățile nutritive ale elementelor obținute. Studiul s-a efectuat pe produșii de neutralizare uscați la  $60^\circ\text{C}$ . Spectrele rezultate sunt redată în figura 6.36.



**Figura 6.36.** Spectrele IR ale produșilor de neutralizare cu și fără adaos de acid boric: 1. — proba A ; 2. — proba E0.05; 3. — proba E

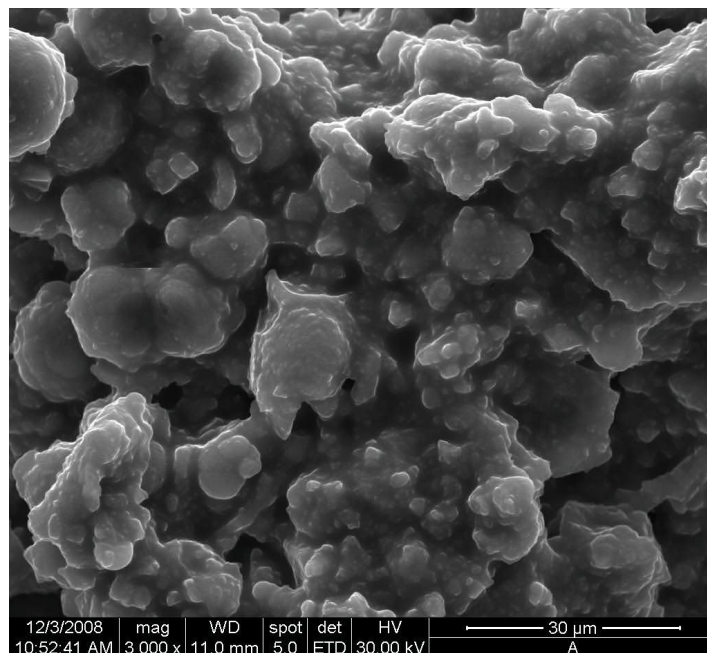
Deoarece concentrația în bor a fost foarte mică, spectrul probelor cu conținut de bor prezintă asemănare foarte mare cu cel al probei A. Se constată prezența unor benzi în jurul valorilor de 1080, 950 și 550  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste benzi pot fi atribuite sistemului de legături B-O-P care apar în ortofosfatul de bor  $\text{BPO}_4$ , în spectrul căruia se evidențiază, conform datelor din literatură [183-191] următoarele 4 benzi caracteristice intense: 1085, 925, 615 și 550  $\text{cm}^{-1}$ . Eventuala prezență a fosfatului de bor în produșii cu conținut de bor ar explica creșterea stabilității termice a produșilor obținuți cu creșterea conținutului în bor la temperaturi de peste 500°C [191]. În plus, fosfatul de bor nu ar afecta calitatea nutritivă a produșilor, fiind la rândul său o sursă eficientă de bor cu aplicare în agricultură [192, 193]. Nu există însă certitudinea că benzile aparțin sistemului de legături B – O – P fiind posibilă acoperirea lor cu benzile atribuite fosfaților de amoniu. În plus, nu apare cea de a patra bandă (615  $\text{cm}^{-1}$ ) caracteristică fosfatului de bor. În încercarea de a pune în evidență deosebiri între spectre (greu observabile direct) s-a efectuat diferența dintre spectrele fosfaților și a sistemelor cu bor, cu ajutorul programului de analiză a spectrelor atașat sistemului (figura 6.37). Deși apare o bandă foarte slabă în jurul valorii 620  $\text{cm}^{-1}$ , nu apar benzile descrise anterior (1080, 950 și 550  $\text{cm}^{-1}$ ), ceea ce înseamnă că există posibilitatea suprapunerii unor benzi atribuite fosfaților de amoniu și compusului cu bor. Prin urmare, analiza spectrală în infraroșu nu confirmă formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.



**Figura 6.37.** Spectre IR  
 1—proba A; 2—proba E; 3— acidul boric; 4 —diferența E- A

### 6.3.2.5. Studii prin microscopie electronică

În figura 6.38 este prezentată imaginea produsului E înregistrată prin tehnica microscopică de scanare electronică la microscopul electronic cu baleiaj.



**Figura 6.38.** Micrografia SEM a probei E

Din figura 6.38 se observă un conglomerat de cristale cu dimensiunea medie de 10  $\mu\text{m}$ . Spectrul EDAX prezentat în figura 6.39 sugerează, în bună concordanță cu analiza chimică, prezența elementelor N, P, O și B.

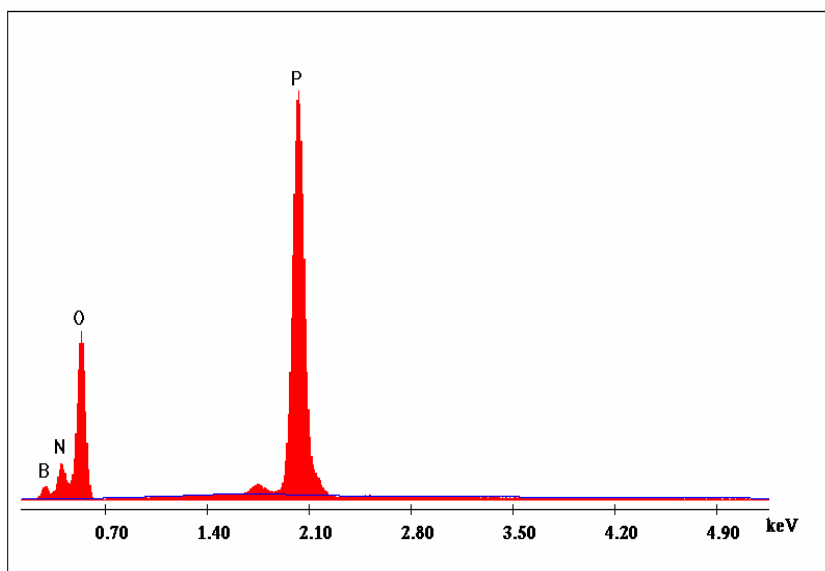


Figura 6.39. Spectrul EDAX al probei E

### 6.3.3. Concluzii

Studiile care au vizat influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor (produșii E0.05 cu 0,05%B, E0.1 cu 0,1%B, E0.5 cu 0,5%B și E cu 1%B) au pus în evidență următoarele:

- Punctele de inflexiune corespunzătoare formării fosfatului mono și diamoniacal au apărut la valori ale pH-ului, respectiv ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  apropiate. Se poate spune că până la valoarea maximă de 1% bor, adaosul acidului boric nu a influențat semnificativ procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac.
- Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul borului în proporție de până la 1% nu a modificat semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor.
- Analiza termică a pus în evidență următoarele:

- ✓ În intervalul de temperatură 20-500°C nu a avut loc modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu conținut de bor, comparativ cu al fosfaților de amoniu. Stabilitatea termică a produșilor obținuți în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu a fost afectată. De asemenea, adaosul borului sub formă de acid boric, nu a alterat calitatea nutritivă a produșilor, deoarece până la temperatura de 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor a fost apropiată ca valoare de cea a îngrășământului fără bor.
  - ✓ În intervalul de temperatură 500–700°C, fosfații de amoniu cu bor au prezentat pierderi de masă semnificativ mai mici (25,2 – 36%) decât ale fosfatului de amoniu (43%).
  - ✓ Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică s-a deplasat spre valori mai mari și anume 930°C (produsul E0.1) și 950°C (produsul E0.5), comparativ cu 850°C produsul A. Pentru produsul E, procesul de descompunere termică nu s-a încheiat până la 990°C. Se poate afirma că adaosul acidului boric a determinat creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
  - ✓ Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu a determinat o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul acidului boric în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu a modificat domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului monoamonic.
- Difractogramele au pus în evidență două faze cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , atât în proba A, cât și în probele de fosfați de amoniu cu un conținut de 0,05% B (proba E0.05), 0,5%B (proba E0.5) și 1%B (proba E). Gradul de cristalinitate al fosfaților de amoniu cu bor a fost mai mic decât al fosfaților de amoniu și a scăzut cu creșterea conținutului în bor. În condițiile de lucru descrise, la concentrații în bor de până la 1% în produșii finali, adaosul de acid boric în amestecul de reacție nu a determinat apariția de faze cristaline noi, corespunzătoare unor eventuale combinații între bor și fosfații din sistem, care să fie decelabile în spectrele de difracție cu radiații X. Ca atare, prin difracția de raze X, nu s-au pus în evidență modificări ale structurii

produșilor cu conținut de bor, comparativ cu produsul A, fără adaos de bor. Difractograma produsului E5 cu un conținut de 5% bor, a indicat faptul că alături de fazele cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , a fost pus în evidență acidul metaboric  $\text{HBO}_2$ . Ca atare, se poate afirma că în produșii de neutralizare uscați lent la  $60^\circ\text{C}$ , borul se găsește sub forma acidului metaboric, dar în concentrație foarte redusă.

- Analiza prin spectrofotometrie în IR nu a confirmat cu certitudine formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.
- Spectrul EDAX a confirmat prezența borului alături de celelate elemente N, P și O, puse în evidență și prin analiză chimică.
- În concluzie, introducerea acidului boric în masa de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 și pH de 6, la concentrații de până la maxim 1% bor în produșii finali, nu a determinat modificări esențiale ale structurii produșilor de bază și ale proprietăților nutritive comparativ cu fosfații de amoniu fără bor.

## **CAPITOLUL 7**

# **STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL FOSFAȚILOR DE AMONIU CU BOR ADĂUGAT SUB FORMĂ DE TETRABORAT DE SODIU PENTAHIDRATAT**

Modul de lucru utilizat în sinteza acestor compuși și metodele de investigație folosite au fost descrise în capitolul 6, paragraful 6.1. sursa de bor a fost tetraboratul de sodiu pentahidrat (puritate analitică Merck).

### **7.1. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaosul tetraboratului de sodiu la diferite rapoarte molare $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ale masei de reacție**

#### **7.1.1. Studii asupra procesului de neutralizare**

Aceste studii au urmărit modul în care adaosul tetraboratului de sodiu în masa de reacție, la diferite valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , influențează calitatea fosfaților de amoniu cu bor. Adaosul tetraboratului de sodiu pentahidratat a asigurat în

toți produșii sintetizați un conținut final de 1g bor calculat la 100 g fosfat diamoniacal[194].

Au fost sintetizați următorii produși:

- ✓ **produsul G**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la începutul procesului de neutralizare;
- ✓ **produsul H**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 0,5;
- ✓ **produsul I**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1;
- ✓ **produsul J**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5;
- ✓ **produsul K**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării.

S-au efectuat cercetări experimentale în scopul stabilirii modului în care condițiile de lucru influențează procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu bor adăugat sub formă de tetraborat de sodiu pentahidratat. S-au modificat condițiile de lucru, modificând raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la care s-a introdus tetraboratul de sodiu în masa de reacție. Variația pH-ului cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  s-a urmărit pentru fiecare proces în parte. Produsul A (fosfat de amoniu fără adaos de tetraborat de sodiu) a fost folosit drept referință

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar și masic  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  sunt prezentate în tabelele 7.1 – 7.5.



**Tabelul 7.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului G

Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	1,26
0,306	0,052	1,44
0,459	0,078	1,77
0,612	0,104	2,20
0,765	0,130	2,64
0,918	0,156	3,14
1,071	0,182	3,78
1,224	0,208	4,74
1,377	0,234	5,34
1,530	0,260	5,77
1,683	0,286	6,14
1,836	0,312	6,50
1,989	0,338	6,89
2,142	0,364	7,25
2.295	0,390	7,75

**Tabelul 7.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului H

Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,93
0,306	0,052	1,14
0,459	0,078	1,55
0,612	0,104	2,02
0,765	0,130	2,53
0,918	0,156	3,07
1,071	0,182	3,82
1,224	0,208	4,84
1,377	0,234	5,43
1,530	0,260	5,92
1,683	0,286	6,34
1,836	0,312	6,72
1,989	0,338	7,17
2,142	0,364	7,79
2.295	0,390	8,57

**Tabelul 7.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului I

Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	1,01
0,306	0,052	1,26
0,459	0,078	1,75
0,612	0,104	2,32
0,765	0,130	2,88
0,918	0,156	3,58
1,071	0,182	5,14
1,224	0,208	5,59
1,377	0,234	6,10
1,530	0,260	6,57
1,683	0,286	7,04
1,836	0,312	7,65
1,989	0,338	8,40
2,142	0,364	8,75
2.295	0,390	8,87

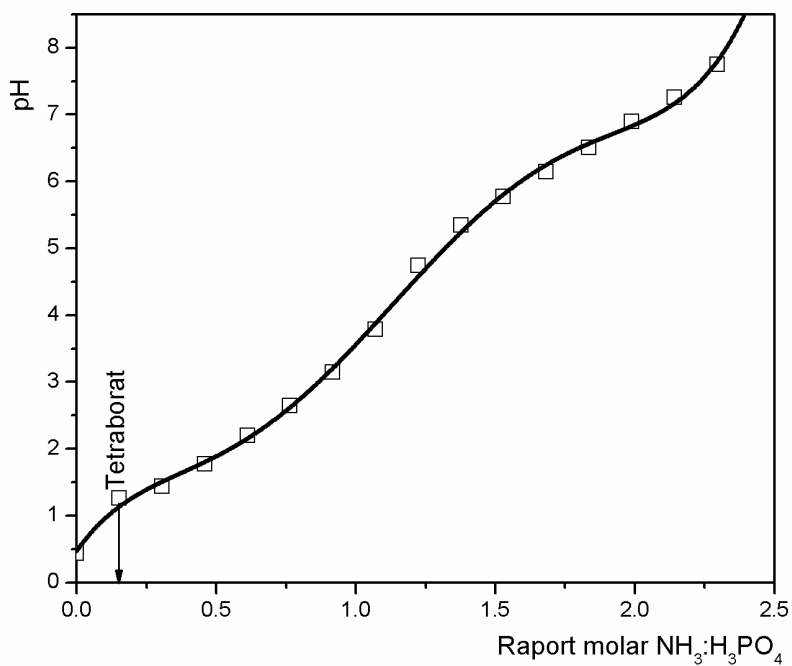
**Tabelul 7.4.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului J

Raport $\text{NH}_3$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,93
0,306	0,052	1,12
0,459	0,078	1,49
0,612	0,104	1,97
0,765	0,130	2,45
0,918	0,156	2,90
1,071	0,182	4,29
1,224	0,208	5,01
1,377	0,234	5,58
1,530	0,260	6,04
1,683	0,286	6,43
1,836	0,312	6,29
1,989	0,338	6,73
2,142	0,364	7,24
2.295	0,390	8,07

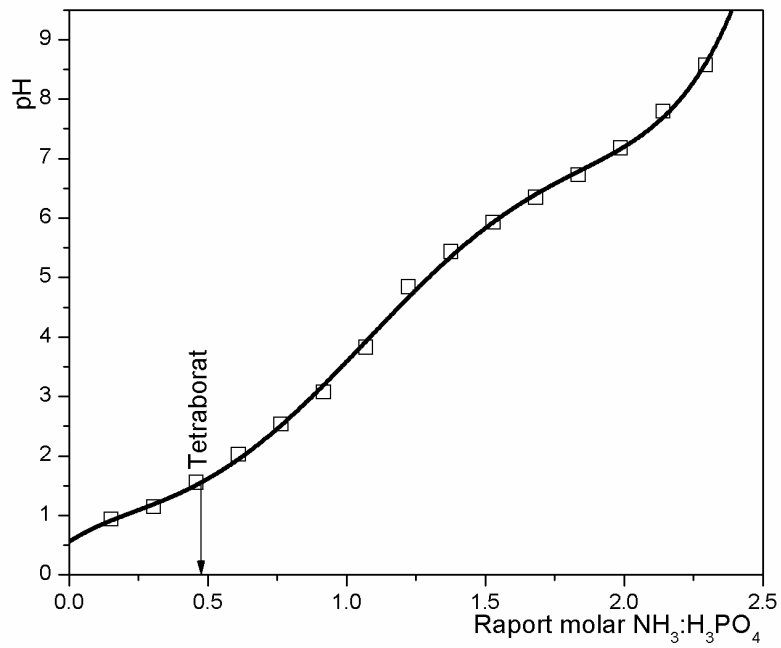
**Tabelul 7.5.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului K

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,95
0,306	0,052	1,23
0,459	0,078	1,70
0,612	0,104	2,21
0,765	0,130	2,80
0,918	0,156	3,35
1,071	0,182	4,69
1,224	0,208	5,36
1,377	0,234	5,75
1,530	0,260	6,20
1,683	0,286	6,61
1,836	0,312	6,96
1,989	0,338	7,39
2,142	0,364	8,13
2.295	0,390	8,74

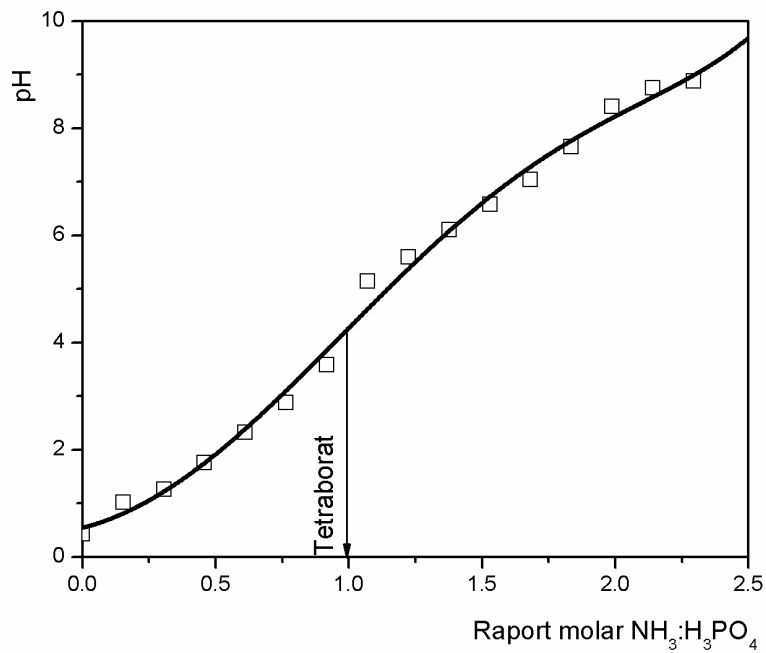
Curbele care redau dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  sunt prezentate în figurile 7.1-7.5.



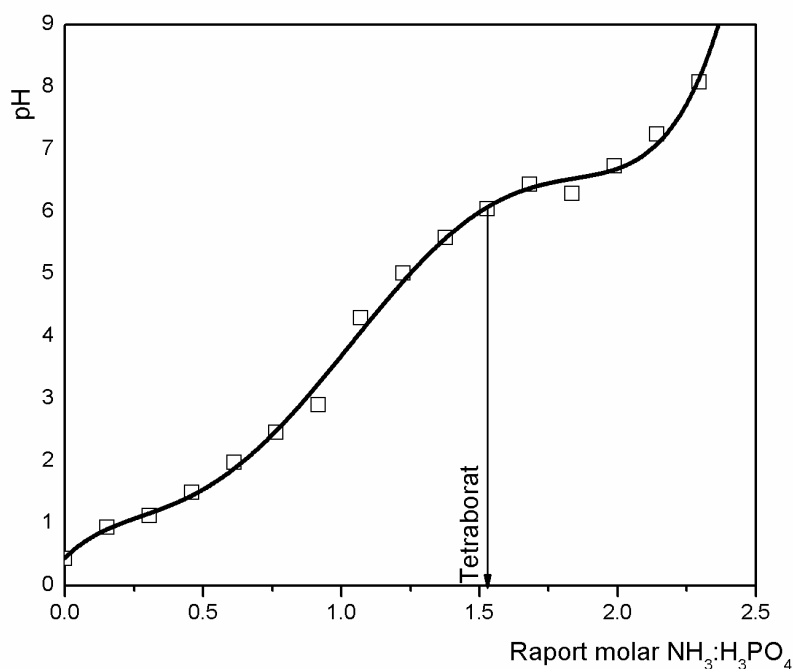
**Figura 7.1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului G



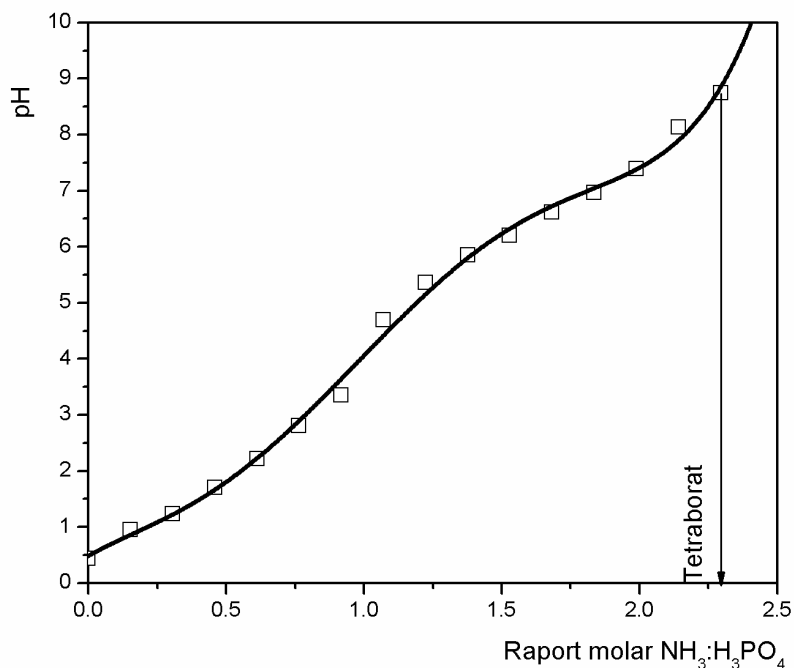
**Figura 7.2.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului H



**Figura 7.3.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului I



**Figura 7.4.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului J

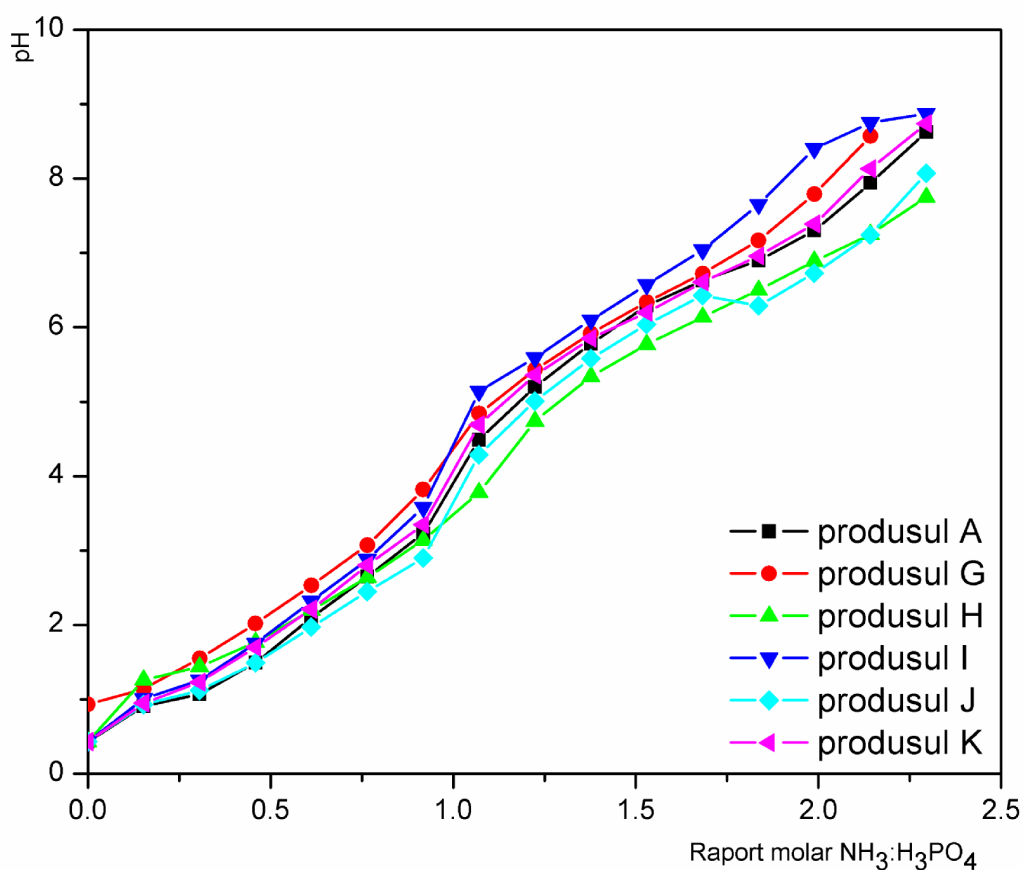


**Figura 7.5.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la sinteza produsului K

Se poate observa că adaosul de tetraborat de sodiu, atât la începutul procesului de neutralizare, cât și la diferite valori ale raportului molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nu modifică practic alura curbelor de dependență pH - raport molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Toate curbele de neutralizare prezintă câte două puncte de inflexiune, care corespund unor rapoarte molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  de cca.1, respectiv 1,8. Aceste puncte corespund finalizării proceselor de formare a fosfatului monoamoniacal, respectiv diamoniacal.

În figura 7.6 sunt suprapuse curbele de variație ale pH-ului cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  pentru produșii G–K comparativ cu curba de neutralizare corespunzătoare produsului A (fosfat de amoniu).



**Figura 7.6.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac

Expresiile matematice ale regresiei de ordinul 5 a curbelor de dependență a pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  stabilite prin prelucrarea matematică a datelor experimentale cu ajutorul programului Origin7.0 sunt prezentate în tabelul 7.6. Coordonatele punctelor de inflexiune s-au determinat prin anularea celei de a doua derivate a regresiei de ordinul 5.

**Tabelul 7.6.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependenței pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor G - K

Simbol produs	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
<b>G</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,47671 \quad B_1 = 5,90897 \quad B_2 = -12,80418$ $B_3 = 17,36653 \quad B_4 = -8,95133 \quad B_5 = 1,56441$	0,99877
<b>H</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,55801 \quad B_1 = 3,05578 \quad B_2 = -6,2246$ $B_3 = 11,88871 \quad B_4 = -7,02846 \quad B_5 = 1,3366$	0,99900
<b>I</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,54477 \quad B_1 = 1,29171 \quad B_2 = 3,05579$ $B_3 = 0,14122 \quad B_4 = -1,00442 \quad B_5 = 0,24417$	0,99482
<b>J</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,4421 \quad B_1 = 4,42679 \quad B_2 = -11,99215$ $B_3 = 20,49209 \quad B_4 = -11,95409 \quad B_5 = 2,27164$	0,99700
<b>K</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,48494 \quad B_1 = 2,82065 \quad B_2 = -3,62149$ $B_3 = 9,25128 \quad B_4 = -6,1134 \quad B_5 = 1,23669$	0,99707

Valorile rapoartelor molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  și ale pH-ului amestecului de reacție în punctele de inflexiune ale curbelor din figurile 7.1-7.5 sunt prezentate în tabelul 7.7.

**Tabelul 7.7.** Valorile raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  și ale pH-ului în punctele de inflexiune ale curbelor de dependență pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor A, respectiv G - K

Simbol produs	Punct de inflexiune 1		Punct de inflexiune 2	
	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH
<b>A</b>	1,0	3,91	1,80	6,94
<b>G</b>	1,1	4,00	1,90	6,71
<b>H</b>	1,0	3,89	1,86	7,00
<b>I</b>	1,1	4,25	2,00	8,10
<b>J</b>	1,0	3,68	1,84	6,53
<b>K</b>	1,0	3,91	1,80	6,97

Conform datelor din tabelul 7.7 nu se constată modificări esențiale ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv ale pH-ului corespunzător punctelor de

inflexiune 1 și 2 ale produșilor G – K (fosfați de amoniu cu bor), comparativ cu produsul A (fosfat de amoniu). Totuși, în seria produșilor G – K, mici abateri ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv ale pH-ului ce corespund punctelor de inflexiune 1 și 2 apar la produsele I și J. În cazul produsului I (adaosul de tetraborat de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1) punctele de inflexiune 1 și 2 se ating la valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  respectiv ale pH-ului ceva mai mari (raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,1 și pH – 4,25 pentru punctul de inflexiune 1, și respectiv raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 2 și pH – 8,1 pentru punctul de inflexiune 2). În cazul produsului J (adaosul de tetraborat de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5) punctele de inflexiune 1 și 2 se ating la valori ale pH-ului masei de reacție ceva mai mici (3,68 pentru punctul de inflexiune 1 și 6,53 pentru punctul de inflexiune 2).

Prin urmare, se poate concluziona că procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac nu este influențat semnificativ de adaosul tetraboratului de sodiu (până la limita de 1% bor în produsul final) și nici de momentul introducerii acestuia în cursul procesului de neutralizare.

Din acest punct de vedere, se poate afirma că pH-ul este parametrul de control al procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu conținut de bor



## 7.1.2. Caracterizarea produșilor solizi

Fosfații de amoniu cu conținut de 1% bor, aduși la masă constantă prin uscare la 60°C, au fost caracterizați prin analiză chimică și analiză termică.

### 7.1.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele asupra compoziției chimice a produșilor A, G - K sunt redate în tabelul 7.8.

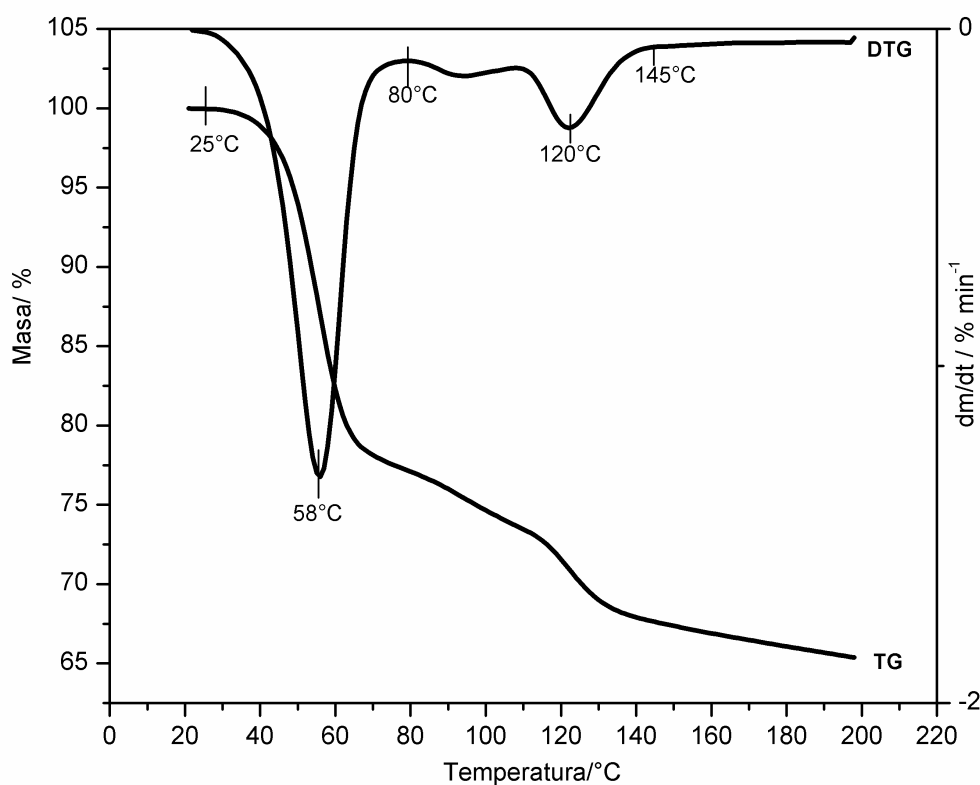
**Tabelul 7.8.** Compoziția chimică a produșilor A, F – K

Simbol produs	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / %	N-NH <sub>4</sub> /%	Raport masic N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bor/%
A	51,3	19,0	0,37	-
G	49,4	19,4	0,38	0,8
H	49,4	19,1	0,38	0,9
I	49,4	19,1	0,37	0,9
J	50,0	19,6	0,37	1,0
K	49,4	19,0	0,38	0,9

Pentru produșii cu bor, obținuți prin introducerea tetraboratului de sodiu la diferite valori ale raportului molar NH<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> raportul masic se situează în intervalul 0,37-0,38 ceea ce indică obținerea unui amestec de fosfat diamoniacal (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> și fosfat monoamoniacal NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, aspect confirmat de datele din literatură [1,168-170]. De asemenea, introducerea tetraboratului de sodiu pentahidratat corespunzător concentrației finale de 1% bor nu modifică conținutul în macroelemente (N, P).

### 7.1.2.2. Analiza termică

Analiza termică a fost efectuată pe produșii rezultați din sinteză (G – K), cât și pe tetraboratul de sodiu. Curbele TG și DTG corespunzătoare produșilor analizați sunt redate în figurile 7.7. – 7.12.

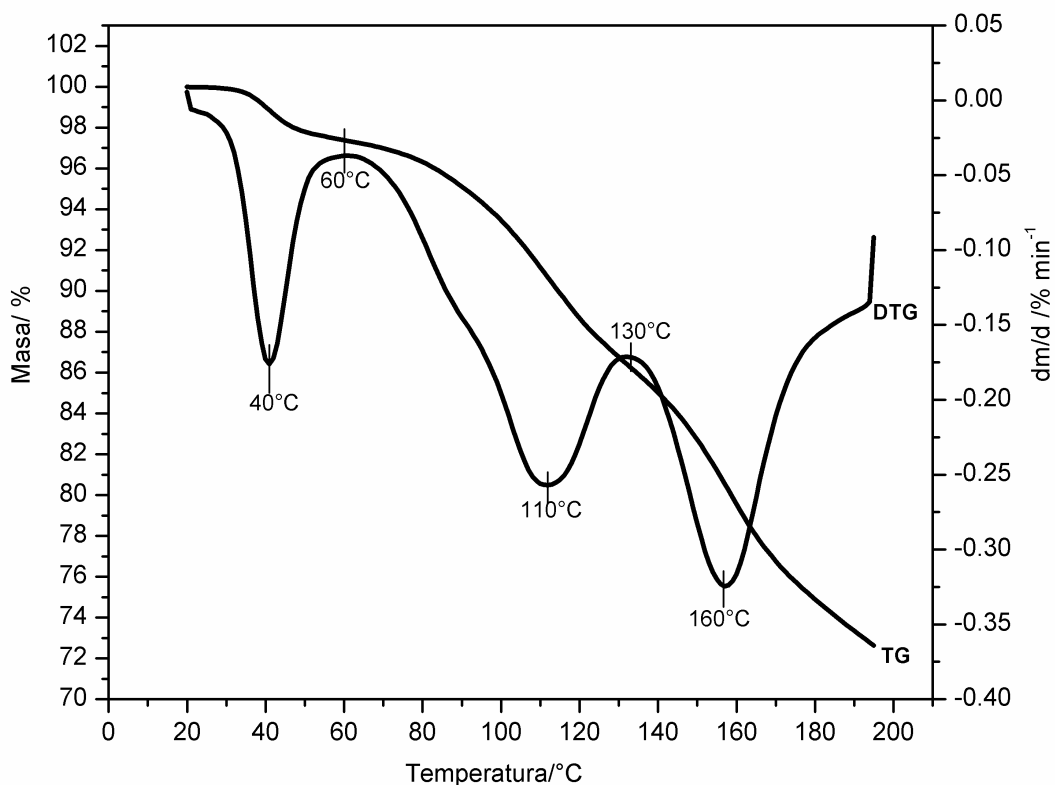


**Figura 7.7.** Curbele TG și DTG ale tetraboratului de sodiu pentahidratat

Analiza curbelor TG și DTG a tetraboratului de sodiu pentahidratat (figura 7.7) a pus în evidență că în intervalul de temperatură 20-190°C, tetraboratul de sodiu pentahidratat pierde apa de cristalizare în două etape:

- între 25-80°C, cu viteza maximă la 58°C
- între 80-145°C, cu viteza maximă la 120°C, aspect confirmat de datele din literatură [195, 196]. Peste această temperatură, masa probei rămâne constantă.

În figurile 7.8-7.12 sunt prezentate curbele TG și DTG ale produșilor cu adaos de tetraborat de sodiu (1% bor). Întrucât pe domeniul de temperatură luat în studiu tetraboratul de sodiu suferă procese cu pierdere de masă, peste procesele de descompunere termică a fosfaților se suprapun și procesele de deshidratare a tetraboratului de sodiu. Aceste procese pot influența și descompunerea termică a fosfaților de amoniu.

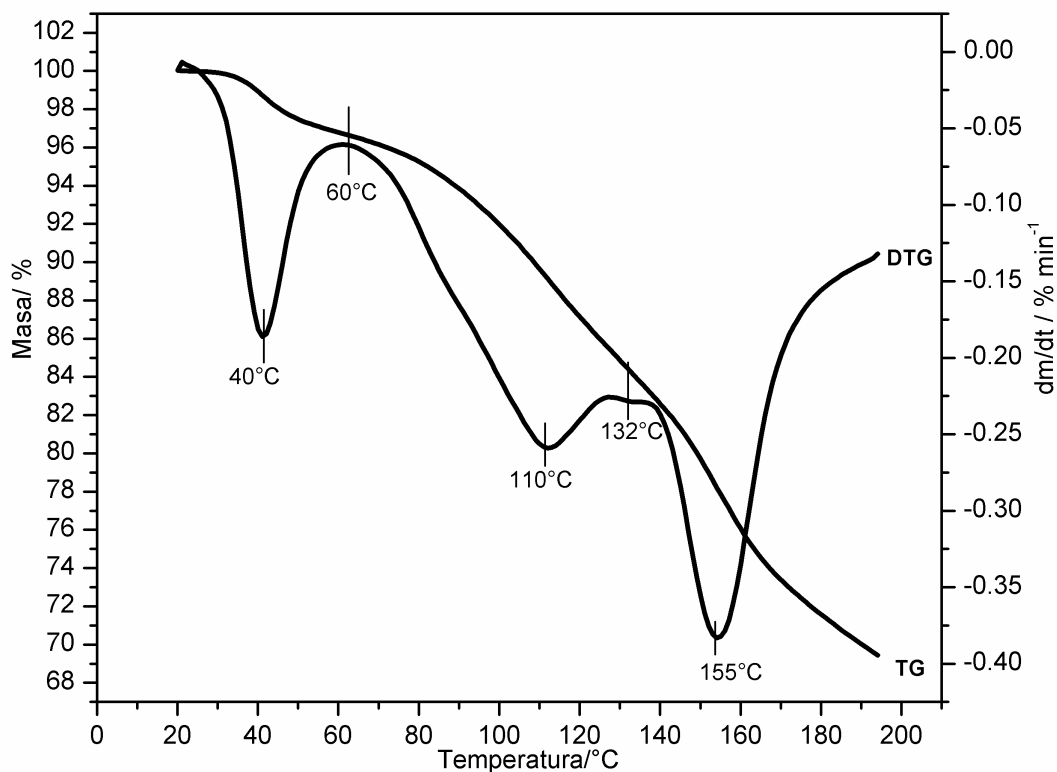


**Figura 7.8.** Curbele TG și DTG ale probei G

Analiza termică a produsului G a indicat o pierdere continuă de masă în intervalul de temperatură luat în studiu. Din analiza curbei DTG se constată că:

- Până la temperatura de 60°C are loc o pierdere de masă cu viteză maximă la 40°C atribuită pierderii de umiditate și a unei pierderi parțiale din apa de cristalizare a tetraboratului de sodiu. Datorită faptului că proba nu pierde elemente nutritive (azot și fosfor), calitatea îngrășămintelor nu se modifică în acest interval de temperatură.
- La temperaturi mai ridicate, proba pierde masă în două intervale de temperatură:
  - ✓ în intervalul 60 - 130°C are loc o pierdere continuă de masă de 11,3%, cu viteză maximă la 110°C. Pierderea de masă este atribuită eliminării unui mol de amoniac din fosfatul diamoniacal cu formarea fosfatului monoamoniacal, peste care se suprapune pierderea apei de cristalizare din tetraboratul de sodiu pentahidratat;
  - ✓ la temperaturi mai ridicate de 130°C descompunerea termică are loc cu viteză maximă la 160°C și pierderea de masă este de 13%. Pierderea de masă este atribuită începutului descompunerii fosfatului monoamoniacal

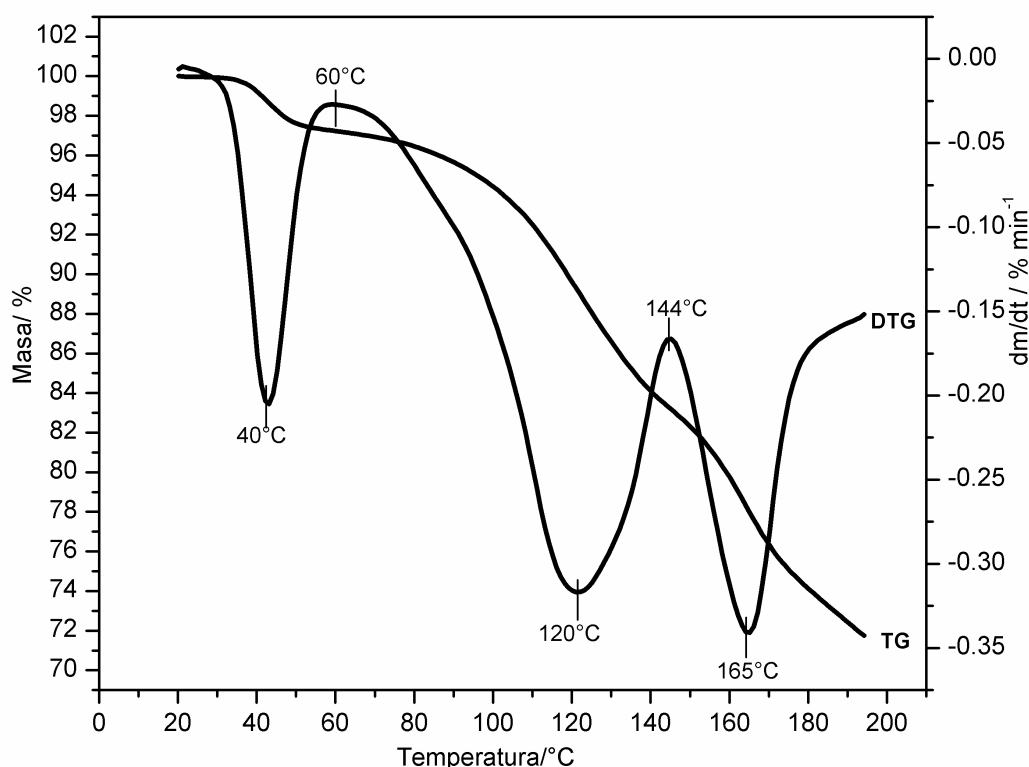
format, peste care se suprapune eliminarea apei de cristalizare rămasă în tetraboratul de sodiu



**Figura 7.9.** Curbele TG și DTG ale probei H

Pe curba DTG obținută pentru proba H se pun în evidență următoarele:

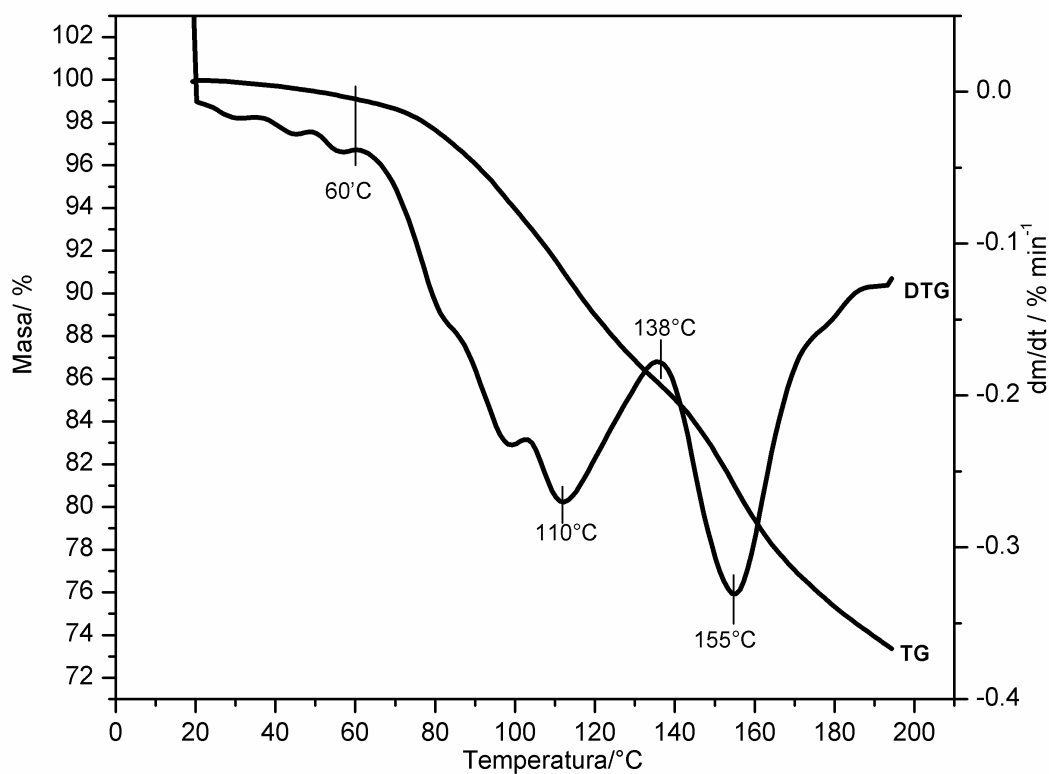
- până la temperatura de 60°C, pierderea masă este atribuită eliminării umidității și a unei părți din apa de cristalizare din tetraboratul de sodiu pentahidratat, fără eliminarea de elemente nutritive (azot și fosfor);
- între 60 și 132°C proba pierde 12,3% masă cu viteza maximă de descompunere la temperatura de 110°C;
- la temperaturi mai ridicate de 132°C până la 190°C, proba mai pierde 14,6% masă. Pierderile de masă sunt atribuite proceselor care au avut loc și la descompunerea probei G.



**Figura 7.10.** Curbele TG și DTG ale probei I

Analiza curbei DTG în cazul probei I indică de asemenea o pierdere de masă în trei etape:

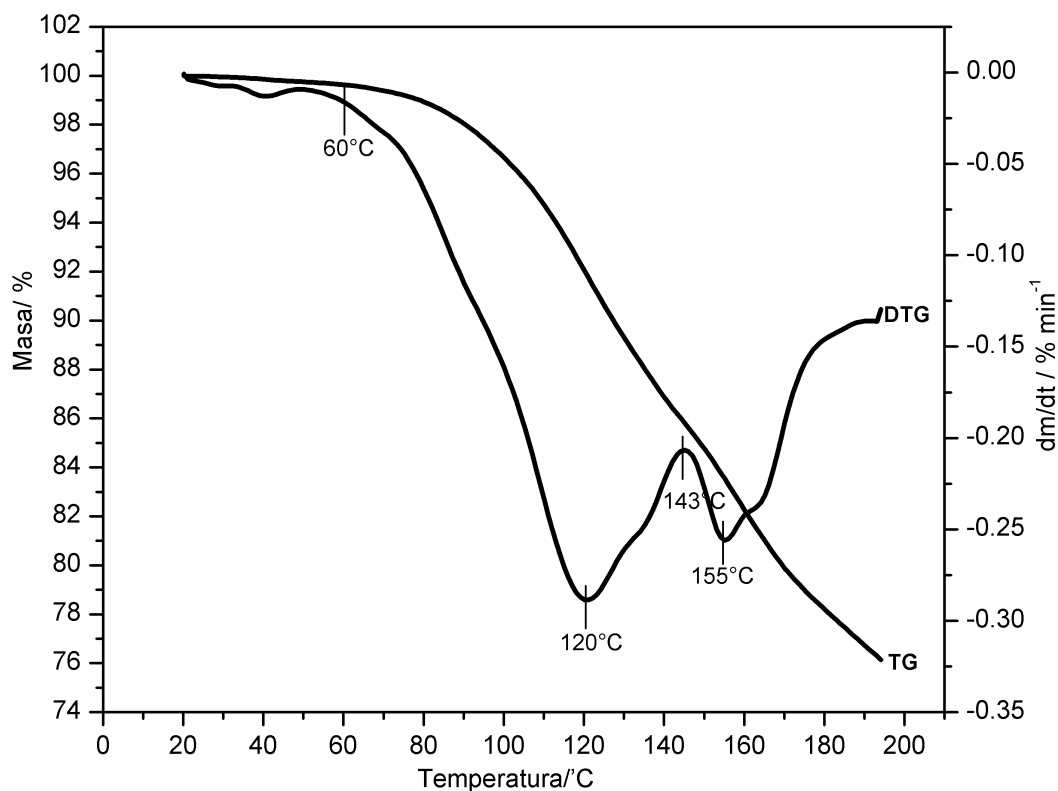
- în intervalul de temperatura 20-60°C pierderea de masă este datorată eliminării umidității și a unei părți din apa de cristalizare a tetraboratului de sodiu pentahidratat și nu presupune modificări ale calității nutritive a îngrășământului;
- prin încălzirea în intervalul de temperatură 60-144°C, proba I are un comportament termic asemănător cu probele G și H, pierzând 11,9% din masă, viteza maximă de descompunere corespunzând temperaturii de 120°C;
- în intervalul de temperatură 140-190°C, proba pierde încă 14,4% din masă cu viteza maximă la 165°C.



**Figura 7.11.** Curbele TG și DTG ale probei J

Din analiza curbelor TG și DTG (figura 7.11) corespunzătoare probei J, se observă că proba J pierde masă în intervalul 20-60°C sub formă de umiditate și apă de cristalizare. La temperaturi mai mari de 60°C, proba pierde masă în două etape:

- în intervalul de temperatură 60-138°C, proba pierde 13% din masă, cu o viteză maximă la 110°C;
- în intervalul de temperatură 138-190°C, proba pierde 11% masă cu viteza maximă la 155°C.



**Figura 7.12.** Curbele TG și DTG ale probei K

Din curbele TG și DTG corespunzătoare procesului de descompunere termică a probei K, se observă că pierderea de umiditate până la temperatura de 60°C este nesemnificativă. Prin încălzire în continuare, proba K pierde masă în două intervale de temperatură:

- 60-143°C, pierderea de masă este de 14%, cu viteză maximă la 120°C;
- 143-190°C, pierderea de masă este de 9%, cu viteza maximă la 155°C.

Pierderile de masă suferite de producții de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac fără și cu adaos de tetraborat de sodiu pentahidratat și intervalele de temperatură corespunzătoare sunt prezentate în tabelul 7.9.

**Tabelul 7.9.** Pierderile de masă la descompunerea termică a probelor A, G – K

Etapa	Simbol probă	Interval temperatură/°C	T <sub>w max</sub> /°C	Pierdere de masă/%
<b>Etapa 1</b>	<b>A</b>	20-60	–	0,49
	<b>G</b>	20-60	40	2,26
	<b>H</b>	20-60	40	3,22
	<b>I</b>	20-60	43	2,67
	<b>J</b>	20-60	38	2,82
	<b>K</b>	20-60	–	0.38
<b>Etapa 2</b>	<b>A</b>	60-144	115	11,2
	<b>G</b>	60-130	110	11,3
	<b>H</b>	60-132	110	12,3
	<b>I</b>	60-144	120	11,9
	<b>J</b>	60-138	110	13
	<b>K</b>	60-143	120	14
<b>Etapa 3</b>	<b>A</b>	144-190	166	12
	<b>G</b>	130-190	160	13
	<b>H</b>	132-190	155	14,6
	<b>I</b>	144-190	165	14,4
	<b>J</b>	138-190	155	11
	<b>K</b>	143-190	155	9
<b>Pierdere de masă totală (etape 2-3) %</b>	<b>A</b>	60-190		23,2
	<b>G</b>	60-190		24,3
	<b>H</b>	60-190		26,9
	<b>I</b>	60-190		26,3
	<b>J</b>	60-190		<b>24</b>
	<b>K</b>	60-190		23,00

T<sub>w max</sub> – temperatura la care procesul decurge cu viteză maximă



Din datele prezentate în tabelul 7.9. se observă că în intervalul de temperatură 60-190°C probele G, J și K suferă pierderile de masă cele mai mici din serie (24,3 respectiv 24 și 23%) apropiate ca valoare de pierderile de masă înregistrate pentru proba A fără bor (23,2%). În același interval de temperatură, pierderile totale de masă ale probelor H și I sunt mai mari decât cele corespunzătoare probelor G, J și K.

Pe de altă parte, temperatura la care începe descompunerea termică a fosfatului monoamoniacal este deplasată spre valori mai ridicate în cazul probelor I și K (144, respectiv 143°C) comparativ cu a probelor G, H, J (130°C, 132°C, 138°C) fiind apropiate de valoarea corespunzătoare de temperatură a probei A (144°C). Prin urmare, stabilitatea termică a probelor I și K este similară cu a probei A (fosfați de amoniu fără bor).

Coroborând datele privind stabilitatea termică a probelor I și K (similară cu a probei A) și pierderile de masă înregistrate pentru aceste probe, se poate propune introducerea tetraboratului de sodiu în faza finală a procesului de neutralizare, produsul obținut în aceste condiții (K) având pierderea de masă și stabilitatea termică similare probei A.

Totuși, în scopul unei bune omogenizări a reactanților, se recomandă introducerea tetraboratului de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 (produs J), condiție care asigură obținerea unui produs ce se caracterizează prin pierdere de masă, respectiv de elemente nutritive mai apropiată de a probei A, dar cu stabilitate termică mai redusă.

Prin urmare, în scopul unei omogenizări cât mai eficiente a reactanților și a unor pierderi minime în elemente nutritive, s-a propus introducerea tetraboratului de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5.

### 7.1.3. Concluzii

- Studiile întreprinse au urmărit identificarea condițiilor optime de sinteză a fosfaților de amoniu cu bor, utilizând ca sursă de bor tetraboratul de sodiu pentahidratat.

- În acest scop, s-a studiat procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, cu adaosul tetraboratului de sodiu pentahidratat într-o proporție care să asigure un conținut final de 1% bor în produșii finali.
- Introducerea tetraboratului de sodiu pentahidratat s-a realizat în diferite etape ale procesului de neutralizare, fiind sintetizați următorii produși:
  - ✓ **produsul G**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la începutul neutralizării
  - ✓ **produsul H**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar egal cu 0,5
  - ✓ **produsul I**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1
  - ✓ **produsul J**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5
  - ✓ **produsul K**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării
- Nu s-au evidențiat modificări esențiale ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv ale pH-ului corespunzătoare punctelor de inflexiune 1 și 2 ale produșilor G – K (fosfați de amoniu cu 1% bor) comparativ cu produsul A (fosfat de amoniu). Prin urmare, se poate concluziona că procesul de neutralizare a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  cu  $\text{NH}_3$  nu este influențat semnificativ de adaosul tetraboratului de sodiu (până la limita de 1% bor) și nici de momentul introducerii acestuia în cursul procesului de neutralizare. Din acest punct de vedere, se poate afirma că pH-ul este parametrul de control al procesului de obținere a fosfatului de amoniu cu bor.
- Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul tetraboratului de sodiu pentru asigurarea unui conținut de 1% bor în produșii finali nu modifică semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în macroelemente (azot și fosfor). Valoarea raportului masic  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  a fost 0,37 pentru produsul A, 0,38 pentru produșii G, H și K, și 0,37 pentru produșii I și J.
- Analiza termică a produșilor sintetizați pe domeniul de temperatură 20 - 190°C a permis sintetizarea datelor cu privire la pierderile de masă în diferite etape ale procesului de încălzire și la stabilitatea termică a produșilor.

- Coroborând datele privind stabilitatea termică a probelor I și K (similară cu a probei A) și pierderile de masă înregistrate pentru aceste probe, se poate propune introducerea tetraboratului de sodiu în faza finală a procesului de neutralizare, produsul obținut în aceste condiții (K) având pierderea de masă și stabilitatea termică similare probei A.
- Totuși, în scopul unei bune omogenizări a reactanților, se recomandă introducerea tetraboratului de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 (produs J), condiție care asigură obținerea unui produs ce se caracterizează prin pierdere de masă, respectiv de elemente nutritive mai apropiată de a probei A, dar cu stabilitate termică mai redusă.

## **7.2. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaos de cantități variabile de tetraborat de sodiu pentahidratat la același raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ al masei de reacție**

Studiile au urmărit influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor. S-au sintetizat îngrășăminte de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și adaosul unor cantități variabile de tetraborat de sodiu pentahidratat. Acesta a fost introdus în masa de reacție în condițiile optime de lucru, care au fost stabilite în paragraful 7.1.2. Pentru fiecare amestec de reacție în parte, s-a studiat procesul de neutralizare, respectiv variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ . Producții obținute au fost aduși la masă constantă și au fost supuși ulterior unui studiu complex care a cuprins analiza chimică, analiza termică, difracția de radiații X, spectrofotometria în infraroșu și microscopie electronică.

### 7.2.1. Studii asupra procesului de neutralizare

Prin adaosul unor cantități variabile de tetraborat de sodiu în cursul procesului de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la un raport molar de 1,5 și pH de 6, s-au obținut produșii:

- ✓ **produsul J0.05** cu 0,05% bor;
- ✓ **produsul J0.1** cu 0,1% bor;
- ✓ **produsul J0.5** cu 0,5% bor;
- ✓ **produsul J1 (J)** cu 1% bor.

Conținutul în bor s-a calculat ca masa (grame) de bor raportată la 100 g fosfat diamoniacal.

Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și adaos de cantități variabile de tetraborat de sodiu pentahidratat în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 este prezentată în tabelele 7.10 – 7.13.

**Tabelul 7.10.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului J0.05

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,82
0,306	0,052	1,04
0,459	0,078	1,31
0,612	0,104	1,85
0,765	0,130	2,38
0,918	0,156	2,78
1,071	0,182	4,17
1,224	0,208	5,12
1,377	0,234	5,62
1,530	0,260	5,75
1,683	0,286	6,01
1,836	0,312	6,22
1,989	0,338	6,63
2,142	0,364	7,25
2,295	0,390	8,10

**Tabelul 7.11.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului J0.1

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,94
0,306	0,052	1,11
0,459	0,078	1,58
0,612	0,104	2,01
0,765	0,130	2,50
0,918	0,156	2,91
1,071	0,182	4,27
1,224	0,208	5,02
1,377	0,234	5,57
1,530	0,260	5,82
1,683	0,286	6,2
1,836	0,312	6,32
1,989	0,338	6,53
2,142	0,364	7,20
2.295	0,390	8,16

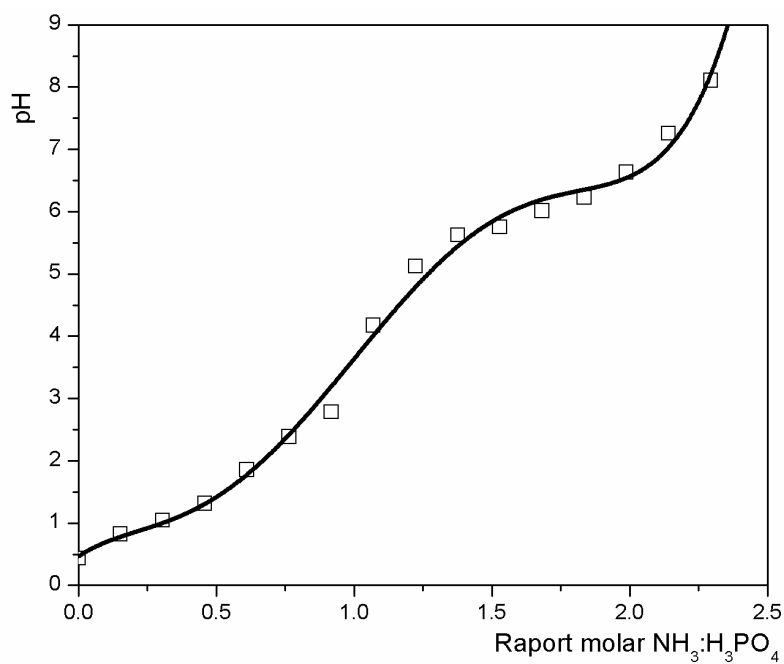
**Tabelul 7.12.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului J0.5

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,84
0,306	0,052	1,04
0,459	0,078	1,47
0,612	0,104	1,96
0,765	0,130	2,46
0,918	0,156	2,95
1,071	0,182	4,37
1,224	0,208	5,12
1,377	0,234	5,76
1,530	0,260	6,1
1,683	0,286	6,40
1,836	0,312	6,38
1,989	0,338	6,73
2,142	0,364	7,40
2.295	0,390	8,12

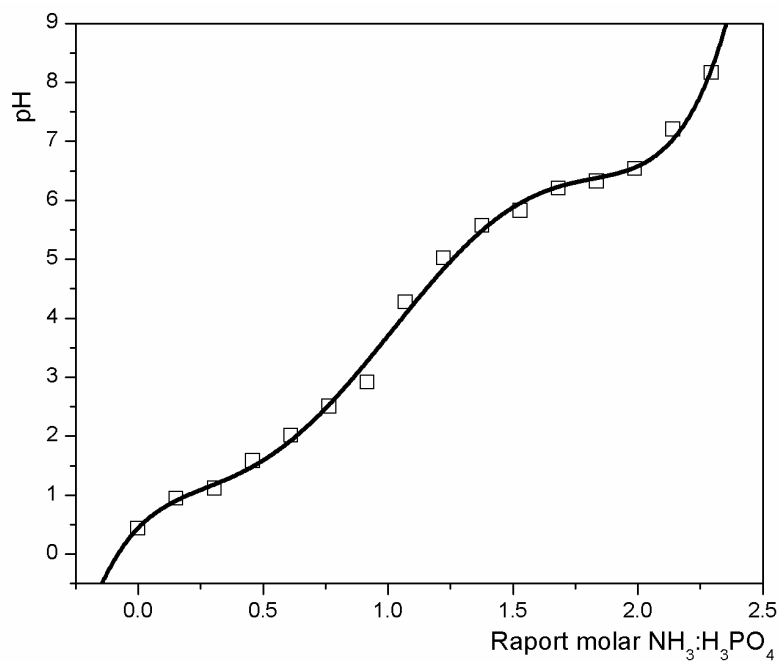
**Tabelul 7.13.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  (molar și masic) la sinteza produsului J

Raport $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		pH
Molar	Masic	
0	0	0,43
0,153	0,026	0,93
0,306	0,052	1,12
0,459	0,078	1,49
0,612	0,104	1,97
0,765	0,130	2,45
0,918	0,156	2,90
1,071	0,182	4,29
1,224	0,208	5,01
1,377	0,234	5,58
1,530	0,260	6,04
1,683	0,286	6,43
1,836	0,312	6,29
1,989	0,338	6,73
2,142	0,364	7,24
2.295	0,390	8,07

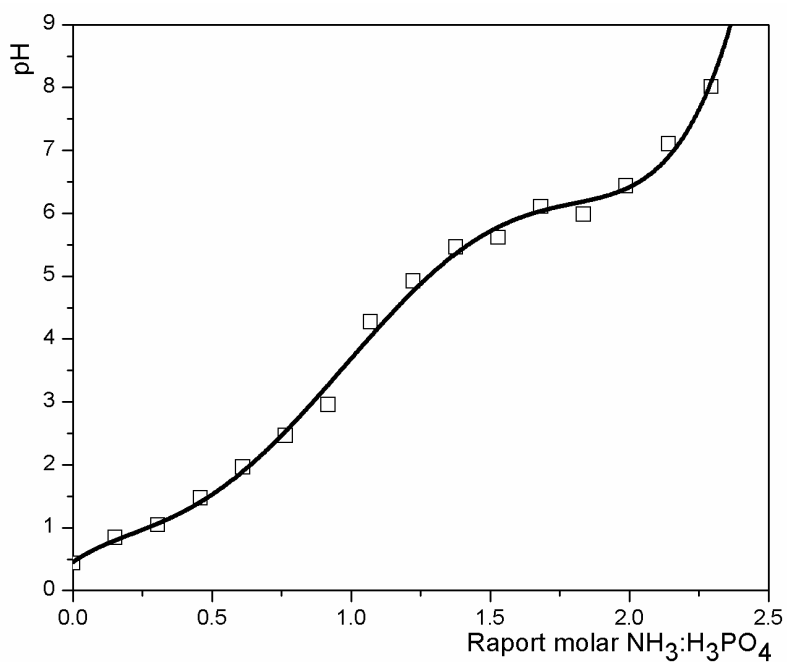
Curbele de neutralizare corespunzătoare sunt redată în figurile 7.13 – 7.16



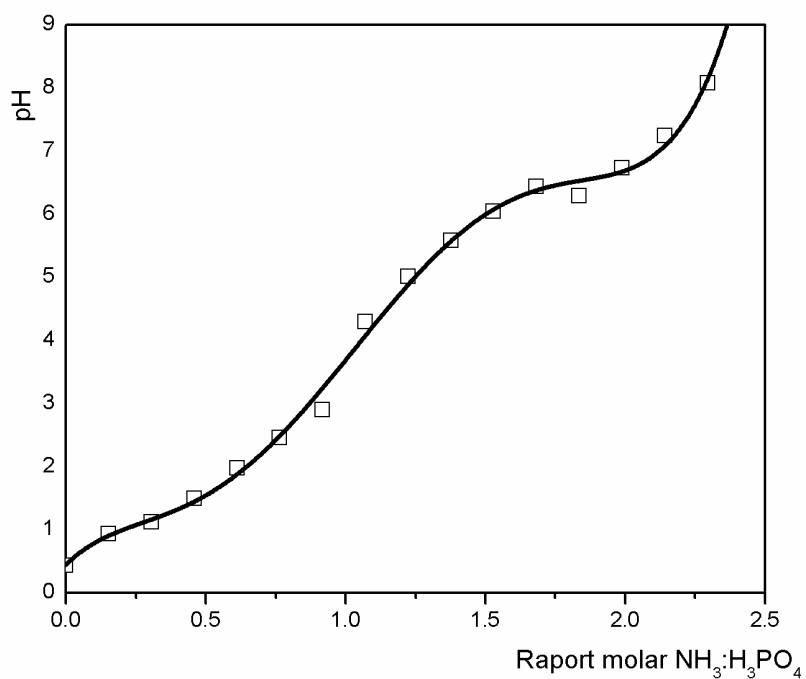
**Figura 7.13.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului J0.05



**Figura 7.14.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului J0.1



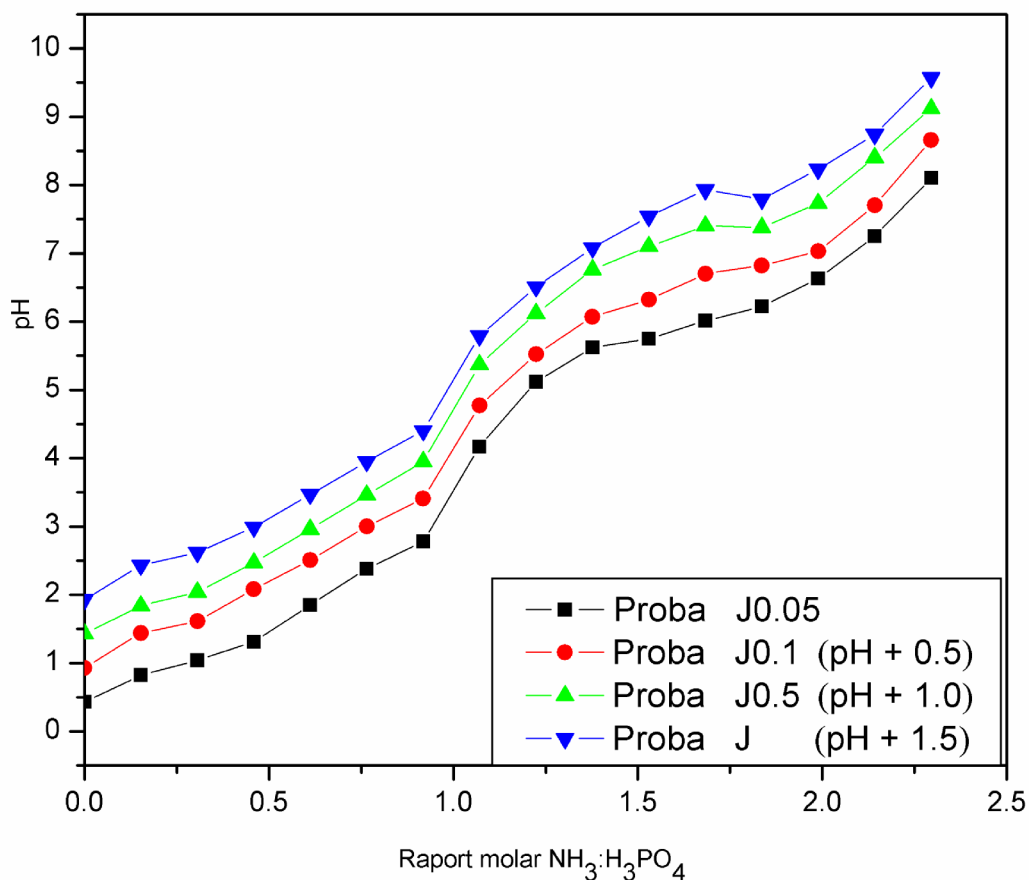
**Figura 7.15.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului J0.5



**Figura 7.16.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produsului J

În figura 7.17 se prezintă curbele de variație ale pH-ului masei de reacție cu raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  pentru produșii cu conținut variabil în bor adăugat în masa de reacție sub formă de tetraborat de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 (J0.05, J0.1, J0.5, J).





**Figura 7.17.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și cantități variabile de tetraborat de sodiu pentahidratat introdus la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5

Expresiile funcțiilor matematice ale dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  stabilite prin prelucrarea matematică a datelor experimentale cu ajutorul programului Origin 7.0 sunt prezentate în tabelul 7.14.

**Tabelul 7.14.** Expresiile funcțiilor matematice ale dependenței pH-raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ 

Simbol probă	Expresiile funcțiilor	Grad de corelare
<b>J0.05</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.64514 \quad B_1 = 3.29977 \quad B_2 = -8.58645$ $B_3 = 16.31639 \quad B_4 = -9.99323 \quad B_5 = 1.96587$	0.99497
<b>J0.1</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.44147 \quad B_1 = 4.37379 \quad B_2 = -11.30478$ $B_3 = 16.31639 \quad B_4 = -9.99323 \quad B_5 = 2.22466$	0.99694
<b>J0.5</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0.44493 \quad B_1 = 3.25709 \quad B_2 = -7.73268$ $B_3 = 15.3615 \quad B_4 = -9.51558 \quad B_5 = 1.87172$	0.99655
<b>J</b>	$Y = A + B_1 \cdot X + B_2 \cdot X^2 + B_3 \cdot X^3 + B_4 \cdot X^4 + B_5 \cdot X^5$ $A = 0,4421 \quad B_1 = 3.57144 \quad B_2 = -9.45789$ $B_3 = 18.08521 \quad B_4 = -11.00902 \quad B_5 = 2.13932$	0.99740

Din figurile 7.13 – 7.16 se observă că toate curbele de neutralizare au un profil asemănător prezentând câte două inflexiuni, care corespund finalizării procesului de formare a fosfatului monoamonic, respectiv a fosfatului diamonic. În tabelul 7.16 se prezintă pH-ul masei de reacție, respectiv raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  corespunzătoare punctelor de inflexiune pentru producții J0.05, J0.1, J0.5 și J.

**Tabelul 7.15.** Valorile pH-ului și raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  în punctele de inflexiune ale curbelor de dependență pH- raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  la sinteza produșilor J0.05, J0.1, J0.5 și J

Simbol probă	Punct de inflexiune 1		Punct de inflexiune 2	
	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH	Raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	pH
<b>J0.05</b>	1	3,56	1,84	6,40
<b>J0.1</b>	1	3,66	1,84	6,40
<b>J0.5</b>	1	3,67	1,82	6,33
<b>J</b>	1	3,68	1,85	6,53

Se observă că pH-ul masei de reacție și rapoartele molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  corespunzătoare atât primului cât și celui de al doilea punct de inflexiune variază în limite restrânse. Prin urmare, se poate spune că până la o valoare limită de 1% bor,

adaosul de tetraborat de sodiu pentahidratat nu influențează semnificativ procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac.

## 7.2.2. Caracterizarea produșilor solizi

Produșii de neutralizare aduși la masă constantă au fost supuși unui studiu complex: analiză chimică, termică, difracție de radiații X, spectroscopie în infraroșu, analiză microstructurală SEM/EDAX. Prin acest studiu s-a urmărit influența cantității de tetraborat de sodiu introduse în masa de reacție asupra calității îngrășămintelor obținute.

### 7.2.2.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale obținute în urma analizei chimice a probelor J0.05, J0.1, J0.5, și J sunt prezentate în tabelul 7.16, comparativ cu datele corespunzătoare probei A fără bor

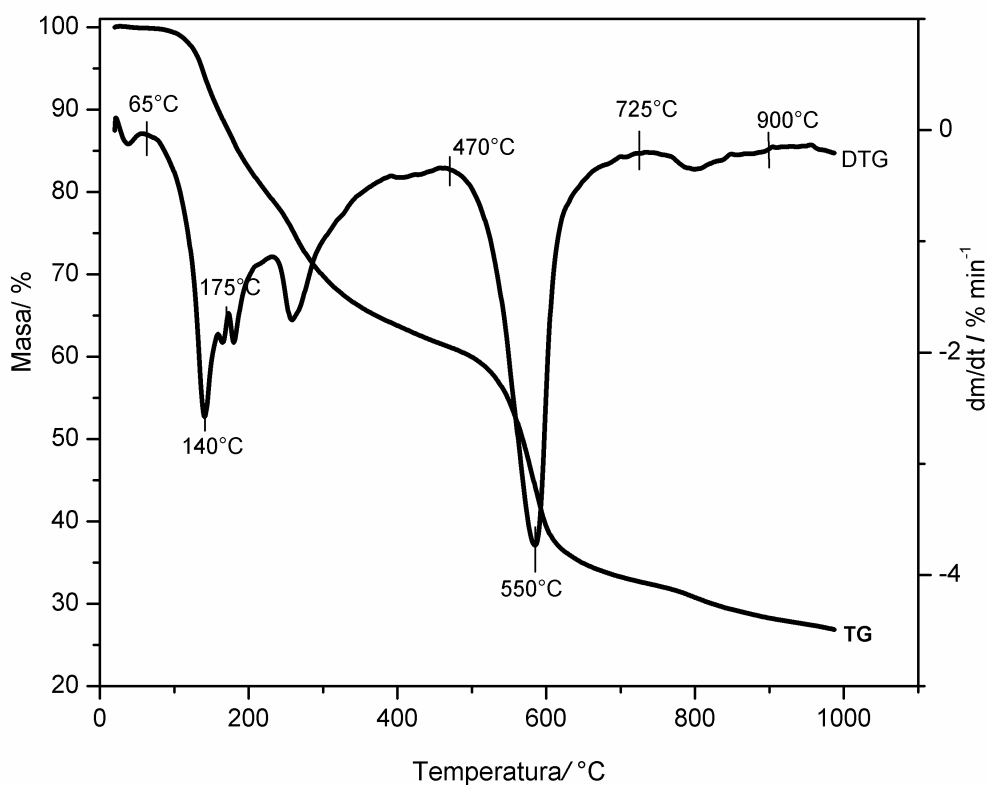
**Tabelul 7.16.** Compoziția chimică a produșilor A, J0.05, J0.1, J0.5, și J

Simbol probă	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /%	N-NH <sub>4</sub> /%	Raport masic N:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bor /%
A	50,9	19,0	0,37	–
J0.05	52,3	20,0	0,38	0,07
J0.1	50,5	19,9	0,39	0,11
J0.5	50,3	19,0	0,38	0,5
J	49,4	19,1	0,38	1,0

Datele din tabelul 7.17 arată că adaosul de tetraborat de sodiu în proporție de 0,01 – 1% bor în produsul final nu modifică semnificativ conținutul în P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectiv N. Raportul masic N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> variază în intervalul 0,37 – 0,39, indicând obținerea unui amestec format din fosfat diamoniacal și fosfat monoamoniacal, în concordanță cu datele din literatură.

### 7.2.2.2. Analiza termică

S-a studiat comportarea la încălzire cu viteză constantă de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  a probelor J0.05, J0.1, J0.5 și J prin comparație cu cea a probei A fără bor. Probele s-au încălzit în intervalul de temperatură 20-990 $^{\circ}\text{C}$ , iar curbele TG și DTG s-au înregistrat la un aparat NETZSCH TG 209, cu viteza de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  în condițiile descrise în paragraful 6.1. Curbele TG și DTG ale probei A fără bor au fost prezentate în figura 6.20, iar în figurile 7.18 – 7.21 sunt prezentate termogramele probelor J0.05, J0.1, J0.5 și J.



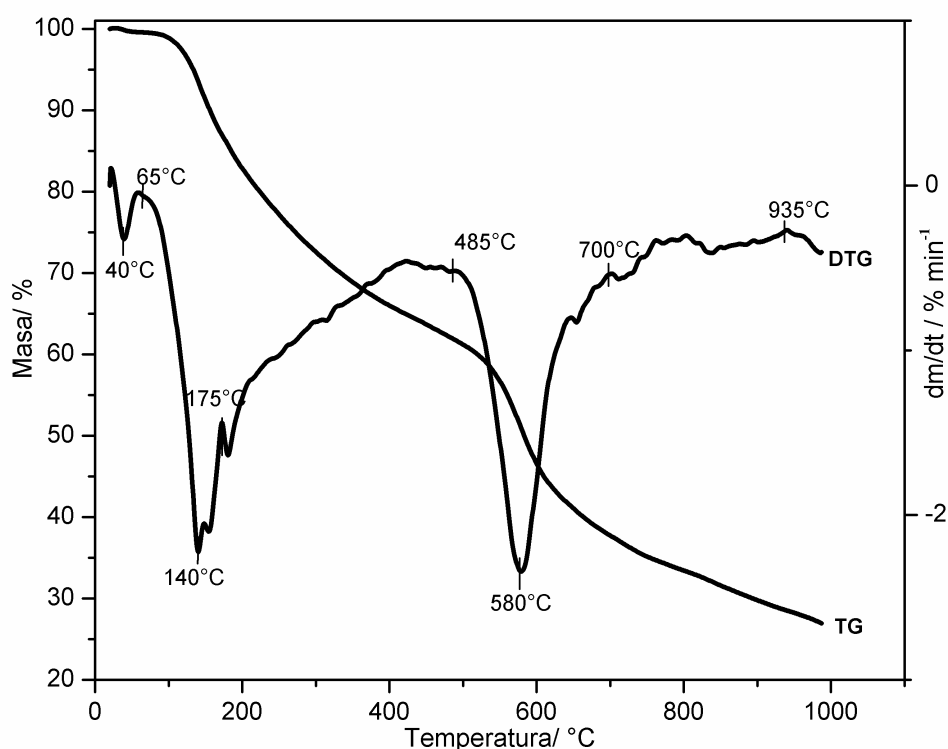
**Figura 7.18.** Curbele TG și DTG ale probei J0.05

Din figura 7.18 se observă că prin încălzirea cu viteză constantă de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , proba J0.05 este relativ stabilă până la temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$ , după care suferă trei procese cu pierdere de masă.

- Primul proces are loc în intervalul de temperatură  $65\text{-}470^{\circ}\text{C}$  și decurge în două etape. În prima etapă, pe domeniul  $65\text{ - }175^{\circ}\text{C}$ , proba suferă o pierdere de masă de

13,5%, iar procesul atinge viteza maximă la 140°C. Pierderea de masă este atribuită eliminării unui mol de amoniac din fosfatul diamoniacal, și formării fosfatului monoamoniacal conform reacției (4.1.). În etapa a doua, prin încălzirea probei până la 470°C proba pierde 25,5% din masă în această etapă. Curba TG indică o pierdere de masă constantă până la 470°C, iar procesele de descompunere foarte complexe (paragraful 6.3.2.2. descompunerea termică a probei A) nu pot fi separate în reacții individualizate.

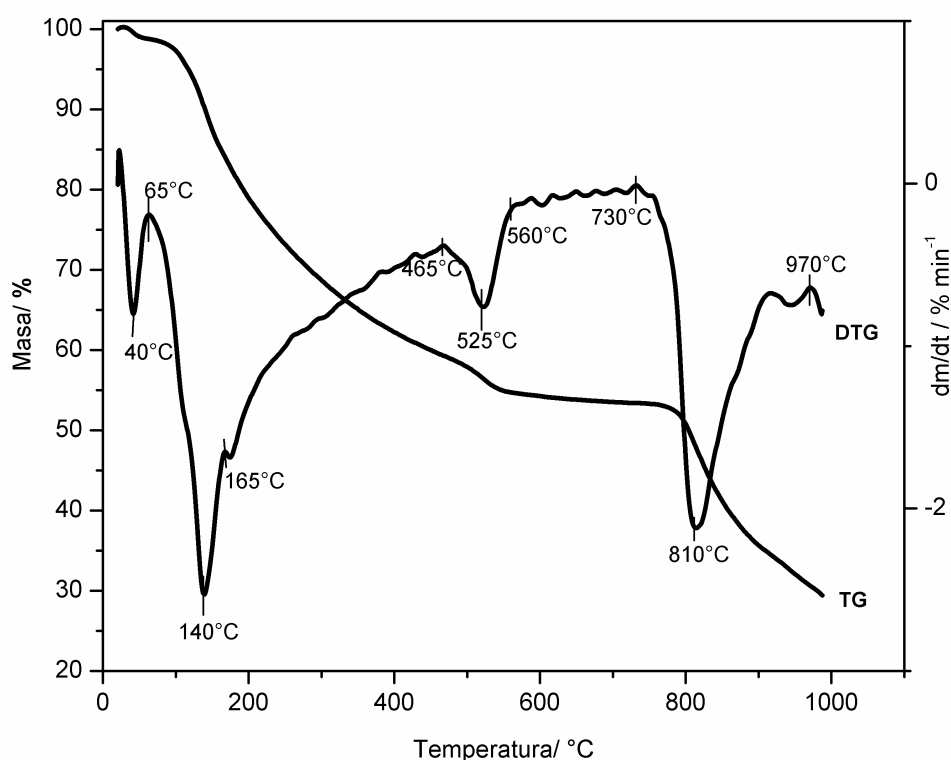
- Al doilea proces cu pierdere de masă se desfășoară pe domeniul 470-725°C, cu viteza maximă la 550°C. Pierderea de masă în acest interval de temperatură este atribuită sublimării pentoxidului de fosfor  $P_2O_5$  format în urma descompunerii metafosfatului de amoniu (reacția 4.4).
- Al treilea proces cu pierdere de masă se desfășoară mai lent între 725 și 900°C. Pierderea de masă de 4,7% poate fi atribuită degradării produșilor de policondensare obținuți în topitură.



**Figura 7.19.** Curbele TG și DTG ale probei J0.1

În ceea ce privește proba J0.1, din curba DTG se observă că aceasta suferă patru procese cu pierdere de masă.

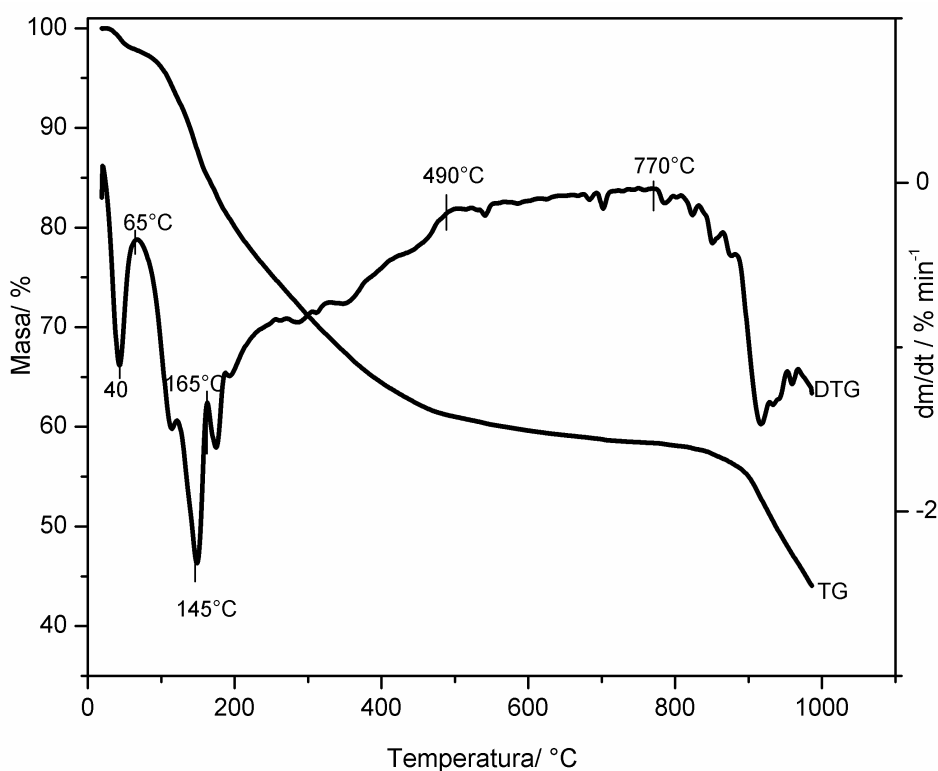
- Primul proces are loc până la 65°C când proba pierde masă (0,13%) datorită eliminării umidității și a unei părți din apa de cristalizare a tetraboratului de sodiu. Datorită faptului că în acest interval de temperatură nu se pierde azot amoniacal, calitatea îngrășământului nu este afectată.
- Al doilea proces se desfășoară între 65 și 485°C în două etape. În prima etapă, până la 175°C, proba pierde 13% masă, cu viteză maximă la 140°C, iar etapa a doua se desfășoară până la 485°C, proba mai pierzând 25% masă.
- Al treilea proces se desfășoară între 485 și 700°C, cu viteza maximă la 580°C, iar proba mai pierde 24,5% masă.
- Al patrulea proces are loc lent până la 935°C, pierderea de masă fiind de 8,5%



**Figura 7.20.** Curbele TG și DTG ale probei J0.5

Ca și celelate probe din serie, prin încălzirea cu viteză constantă de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , proba J0.5 suferă patru procese cu pierdere de masă.

- Primul proces are loc până la 65°C, când pierderea de masă de 0,44% este atribuită eliminării umidității și a unei părți din apa de cristalizare din tetraboratul de sodiu pentahidratat, fără pierderi de azot amoniacal. După cum era de așteptat, datorită creșterii conținutului în tetraborat de sodiu, în acest interval de temperatură pierderea de masă este mai mare în cazul probelor J0.05 și J0.1.
- Al doilea proces are loc între 65 și 465°C, iar proba pierde masă în două etape. În prima etapă, proba pierde 14% masă, iar în etapa a doua pierderea de masă este de 25%.
- În al treilea proces proba pierde lent 4,3% masă pe domeniul 465 - 560°C, cu viteza maximă la 525°C. Prin încălzirea în continuare între 560°C și 730°C masa probei rămâne constantă.
- Cel de-al patrulea proces se desfășoară la temperaturi mai ridicate de 730°C, până la 970°C, pierderea de masă fiind de 22,7%. Se observă că prin introducerea tetraboratului la o concentrație de 0,5% bor în produsul final, are loc o deplasare la temperaturi mai ridicate a proceselor de sublimare a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și de degradare a polimerilor. Descompunerea probei nu este încheiată până la 990°C.



**Figura 7.21.** Curbele TG și DTG ale probei J

La încălzire cu viteză constantă, proba J suferă mai multe procese cu pierdere de masă:

- primul proces are loc până la 65°C, când pierderea de masă este de 0,87%. În acest interval de temperatură proprietățile nutritive ale produsului nu sunt afectate.
- Între 65-490°C se desfășoară al doilea proces, iar proba pierde masă în două etape. În prima etapă, între 65-165°C, procesul are loc cu viteza maximă la 145°C, pierderea de masă fiind de 14,4%. În etapa a doua, între 165 și 490°C pierderea de masă este de 22,6%.
- Între 490-770°C masa probei rămâne constantă.
- La încălzirea peste 770°C începe un nou proces cu pierdere de masă, care poate fi atribuit sublimării  $P_2O_5$  și degradării polimerilor, proces care nu se încheie până la temperatura de 990°C. Așadar, creșterea conținutului în bor la 1% în produsul final are drept rezultat stabilizarea probei și deplasarea proceselor la temperaturi mai ridicate decât temperatura maximă până la care s-a efectuat studiul.



În tabelul 7.17 sunt sintetizate rezultatele analizei termice corespunzătoare probelor A, respectiv J0.05, J0.1, J0.5 și J pe domeniul de temperatură 30-65°C, caracteristic primului proces evidențiat în studiu.

**Tabelul 7.17.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare primului proces cu pierdere de masă

Simbol probă	B/ %	Interval temperatură/° C	$T_{w \max}/^{\circ}C$	Pierdere de masă/ %
A	0	30-65	-	-
J0.05	0,05	30-65	-	-
J0.1	0,1	30-65	38	0,13
J0.5	0.5	30-65	40	0,44
J	1	30-65	40	0,87

$T_{w \max}$  - temperatura la care procesul decurge cu viteza maximă

Se observă că proba cu un conținut în bor de 0,05%, la fel ca și proba fără bor (proba A), nu suferă pierderi de masă până la 65°C. Începând cu proba J0.1 cu 0,1% bor, pierderea de masă poate fi atribuită pierderii apei de cristalizare din tetraboratul de sodiu pentahidratat. Pierderea de masă crește cu creșterea conținutului în bor. Datorită faptului că în acest interval de temperatură nu au loc pierderi în elemente nutritive, calitatea produșilor nu suferă modificări.

**Tabelul 7.18.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare celui de al doilea proces cu pierdere de masă

Simbol probă	B/%	Interval temperatură/C	$T_{w \max}/^{\circ}C$	Pierdere de masă/%
A	0	65-175	145	37
		175-490	-	
J0.05	0,05	65-175	140	39
		175-470		
J0.1	0,1	65-175	140	38
		175-485		
J0.5	0,5	65-165	140	39
		165-465		
J	1	65-165	145	37
		165-490		

$T_{w \max}$  - temperatura la care procesul decurge cu viteza maximă

Se observă că la valori apropiate de 500°C (465–490°C), comportarea termică a produșilor fără bor este asemănătoare cu cea a fosfaților de amoniu (proba A).

Profilul curbelor și pierderile de masă nu sunt semnificativ influențate de conținutul în bor, respectiv de cantitatea de tetraborat de sodiu adăugată în masa de reacție.

**Tabelul 7.19.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare celui de al treilea proces cu pierdere de masă

Simbol proba	B/ %	Interval temperatură/°C	T <sub>w max</sub> /°C	Pierdere de masă/ %
A	0	490-700	625	43
J0.05	0.05	470-725	550	28
J0.1	0.1	485-700	580	24,5
J0.5	0.5	465-560	525	4,3
J	1	490-770	-	-

T<sub>w max</sub> - temperatura la care procesul decurge cu viteza maximă

În domeniul de temperaturi ce caracterizează al treilea proces cu pierdere de masă, pierderile de masă suferite de probele cu bor sunt mai mici decât ale probei A fără bor. Cea mai scăzută pierdere de masă se observă la proba J0.5 (4,3% față de 43% proba A, respectiv 28% la proba J0.05 și 24,5% la proba J0.1). Proba J nu suferă pierderi de masă în acest domeniu de temperatură. Prin urmare, creșterea conținutului în bor, adăugat sub formă de tetraborat de sodiu, duce la o stabilizare a produșilor, prin deplasarea temperaturilor unor procese cu pierdere de masă la valori mai ridicate.

**Tabelul 7.20.** Rezultatele analizei termice corespunzătoare celui de al patrulea proces cu pierdere de masă

Simbol probă	B/ %	Interval temperatură/°C	Pierdere de masă/ %	Reziduu final/ %
A	0	750-850	5	12,5
J0.05	0,05	725-900	4,7	27
J0.1	0,1	700-935	8,5	27
J0.5	0,5	730-970	22,7*	29,5
J	1	770-990	14 *	44

\*La 990°C procesul de descompunere termică nu este încheiat

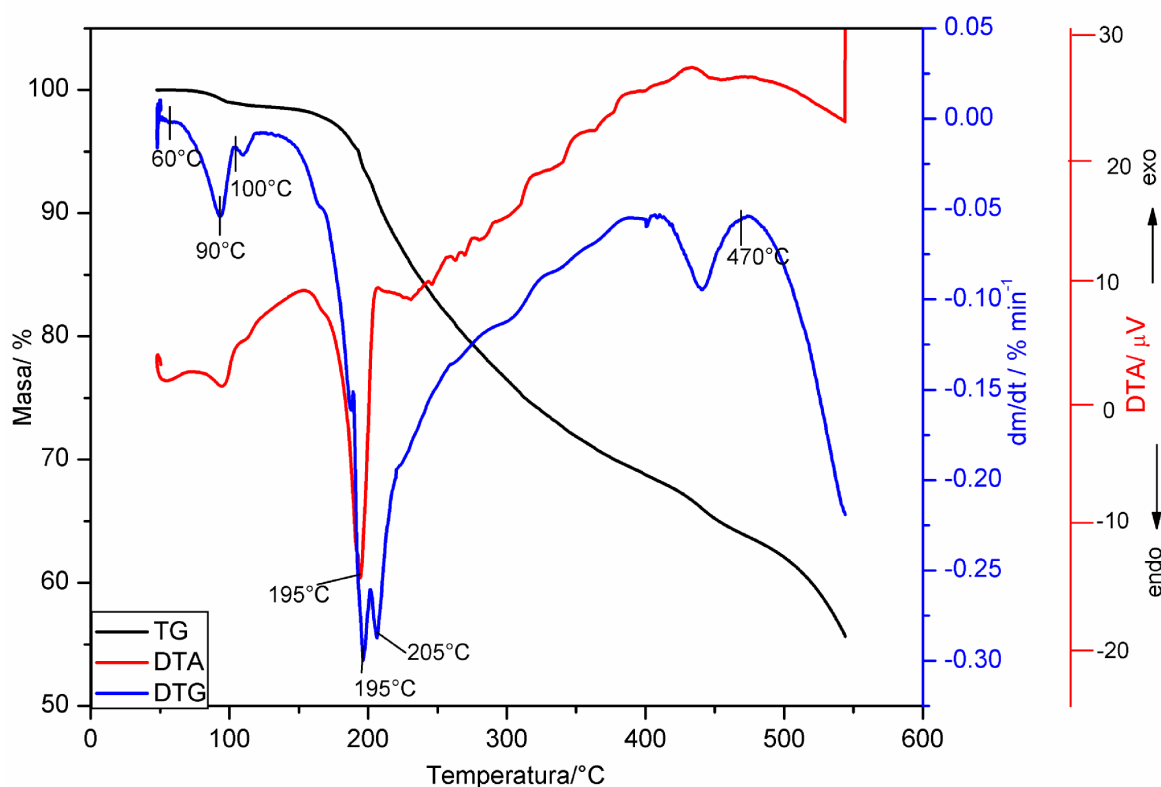
Datele din tabelul 7.20 indică faptul că pentru probele J0.05, J0.1 temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere se deplasează spre valori mai mari (900°C pentru proba J0.05 și 935°C pentru proba J0.1) față de proba A fără adaos de bor (850°C). Proba J0.5 suferă o pierdere de masă mai mare decât probele cu

conținut mai scăzut în bor (22,7% față de 5% pentru proba A, respectiv 4,7% și 8,5% pentru probele J0.05 și J0.1), datorită faptului că unele procese cu pierdere de masă au fost deplasate spre temperaturi mai ridicate față de produșii cu conținut mai mic în bor. În cazul probei J0.5 și a probei J cu 1% bor (cel mai stabil din serie) procesul de descompunere nu se încheie până la 990°C.

Analiza termică diferențială DTA s-a realizat în regim neizoterm cu viteza de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  în intervalul de temperatură 30-550°C.

Curbele termice TG, DTG și DTA sunt prezentate în figurile 7.22 – 7.24.

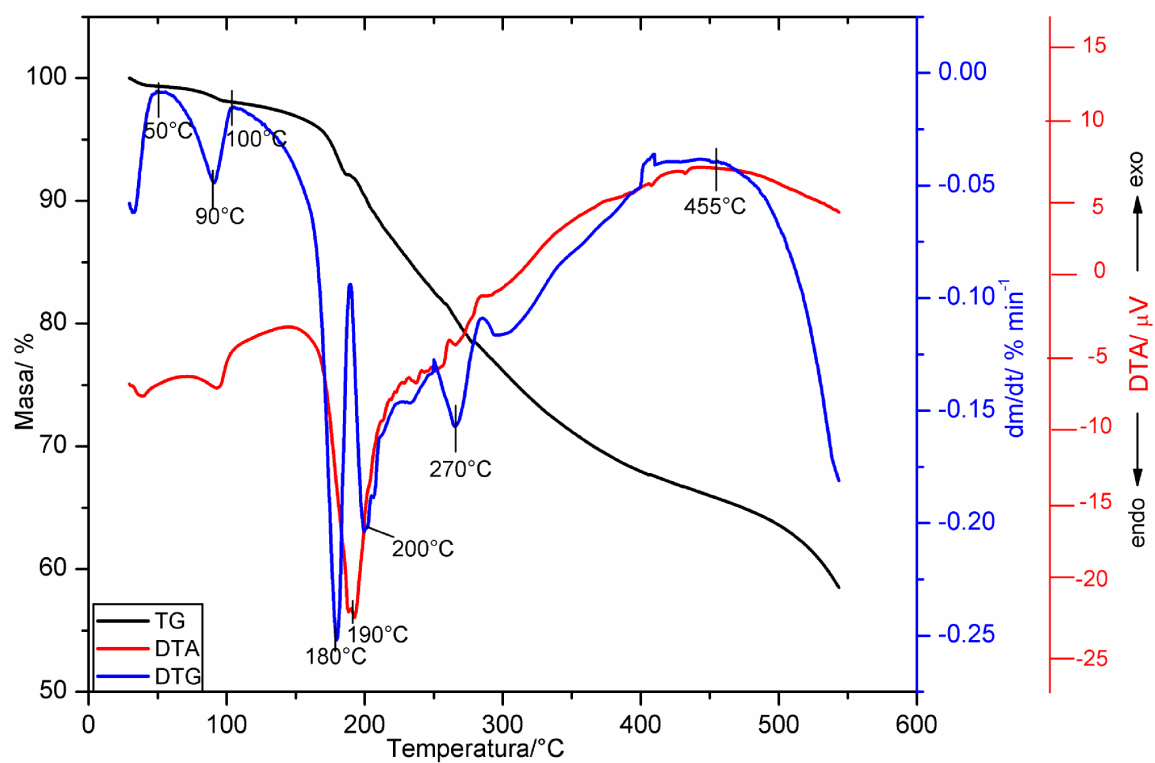
Deplasările curbelor TG și DTG prezentate în figurile 7.22 - 7.24 față de cele prezentate în figurile 7.19 - 7.21 se datorează condițiilor experimentale diferite în care au fost înregistrate cele două serii de curbe termice.



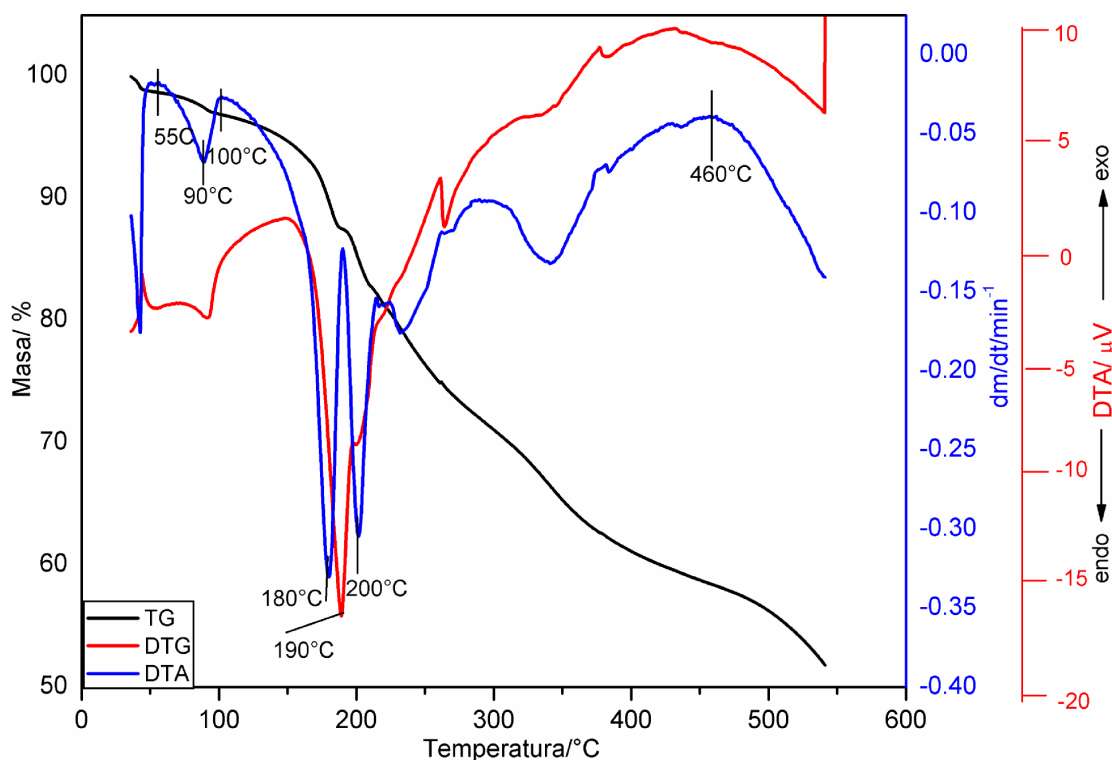
**Figura 7.22.** Curbele TG, DTG și DTA ale probei J0.1

Pe diagrama DTA a probei J0.1 se observă un pic endoterm la 195°C. Picul endoterm de la 195°C atribuit procesului de topire a fosfatului monoamoniacal, în corelație cu curba TG este asociat cu o pierdere de masă care nu este consecința

procesului de topire. Drept urmare, picul endoterm de la 195°C corespunde atât topirii cât și descompunerii fosfatului monoamoniacal [142, 169].



**Figura 7.23.** Curbele TG, DTG și DTA ale probei J0.5



**Figura 7.24.** Curbele TG, DTG și DTA ale probei J

Din analiza curbelor DTA se observă că maximele picurilor endoterme de pe curbele DTA nu diferă semnificativ (195°C, 190°C, respectiv 190°C). Prin urmare, adaosul tetraboratului de sodiu nu modifică intervalul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfaților de amoniu cu bor.

În concluzie, analiza termică a pus în evidență următoarele:

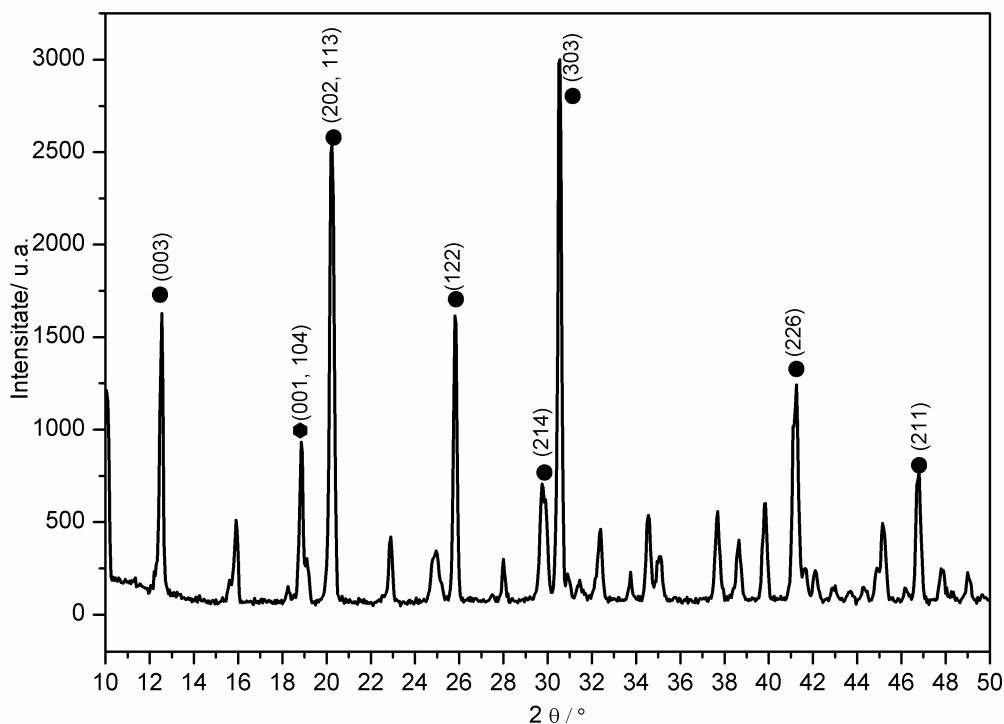
- În intervalul de temperatură 20-65°C, producția pierde masă ca urmare a eliminării umidității și a unei părți din apa de cristalizare din tetraboratul de sodiu pentahidratat. Pierderile de masă cresc cu creșterea conținutului de bor, dar calitatea nutritivă a produșilor nu este afectată.
- În intervalul de temperatură 65-500°C nu are loc modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu bor în comparație cu cea a fosfaților de amoniu fără adaos de tetraborat. Stabilitatea termică a produșilor obținuți în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu este afectată. De asemenea, calitatea nutritivă a produșilor nu este afectată prin adaosul de tetraborat de sodiu, deoarece până la

temperatura de 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor este apropiată ca valoare de cea a îngrășămintelor fără bor.

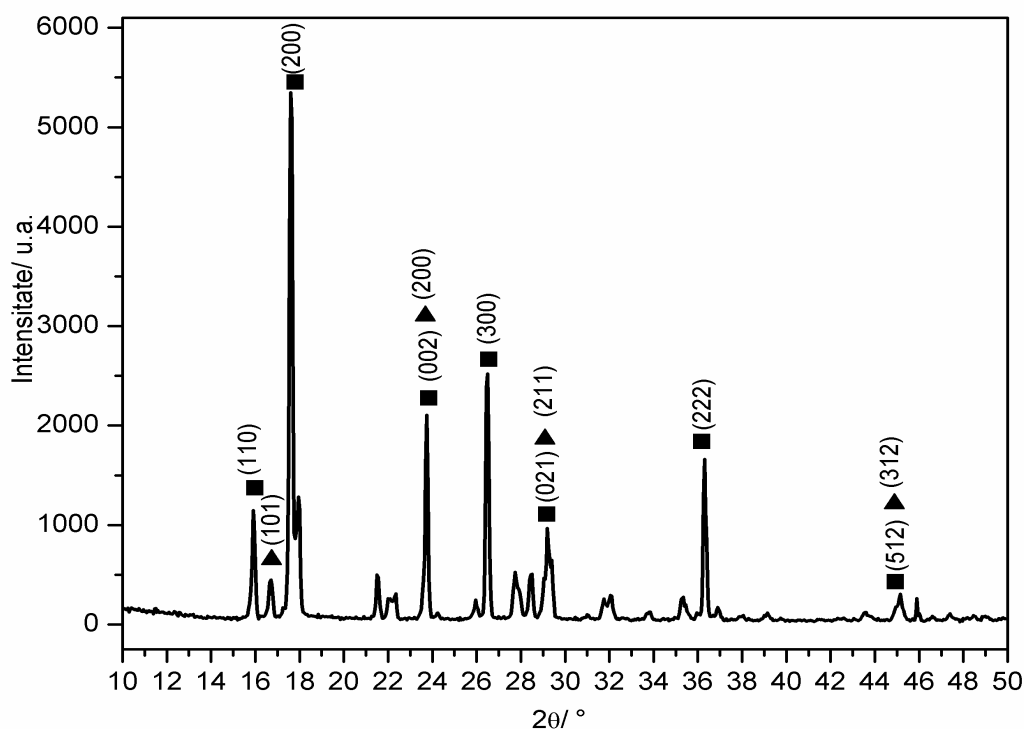
- În intervalul 500 – 700°C fosfații de amoniu cu bor prezintă pierderi de masă semnificativ mai mici 28% (proba J0.1), 24,5% (proba J0.1), respectiv 4,5% (proba J) față de 43% proba A.
- Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică se deplasează spre valori mai mari și anume 900°C (proba J0.05) și 935°C (proba J0.1) față de 850°C proba A. Pentru probele J0.5 și J, procesul de descompunere nu se încheie până la temperatura de 990°C. Se poate afirma că adaosul de tetraborat de sodiu determină creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
- Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu determină o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul de tetraborat de sodiu în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu modifică domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului de amoniu.

### 7.2.2.3. Studii prin difractometrie de radiații X

Studiul prin difracție de raze X a urmărit punerea în evidență a fazelor cristaline în producții sintetizate. De asemenea s-a urmărit identificarea unor eventuale faze cristaline noi, rezultate prin adaosul tetraboratului de sodiu. În acest scop, difractogramele probelor J0.05, J0.5 și J (7.26-7.28) au fost comparate cu difractogramele probei A (fosfatul de amoniu fără bor) și a tetraboratului de sodiu pentahidratat (6.30, 7.25).



**Figura 7.25.** Spectrul de difracție RX al tetraboratului de sodiu  
● tetraborat de sodiu



**Figura 7.26** Spectrul de difracție RX al probei J0.05  
■ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; ▲ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

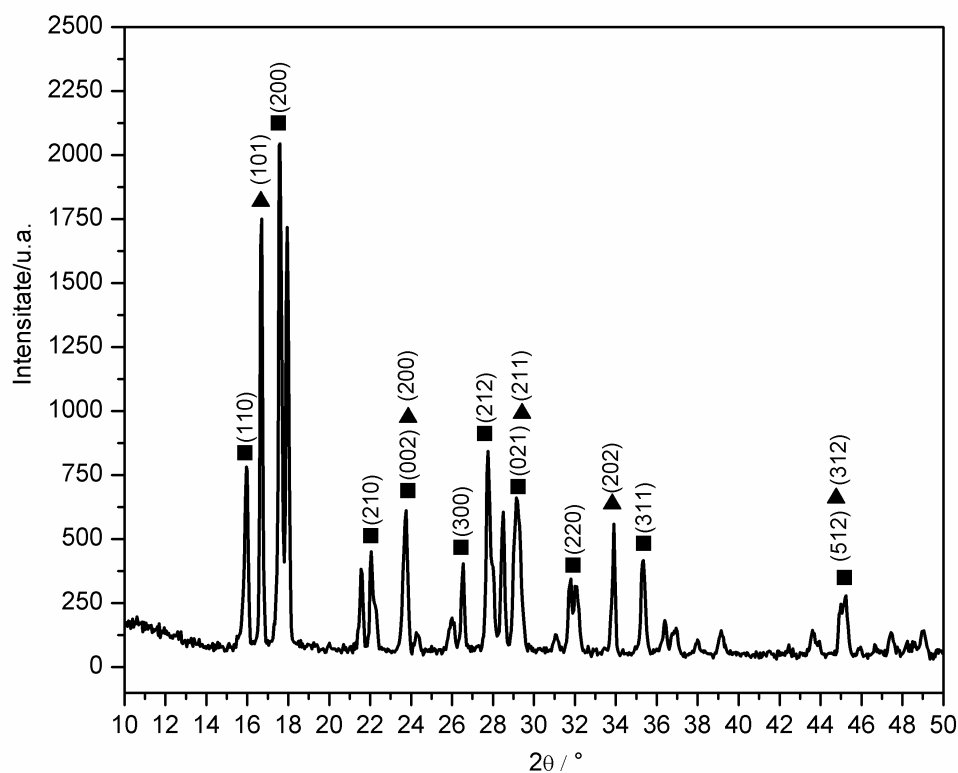


Figura 7.27. Spectrul de difracție RX al probei J0.5

■(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; ▲ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

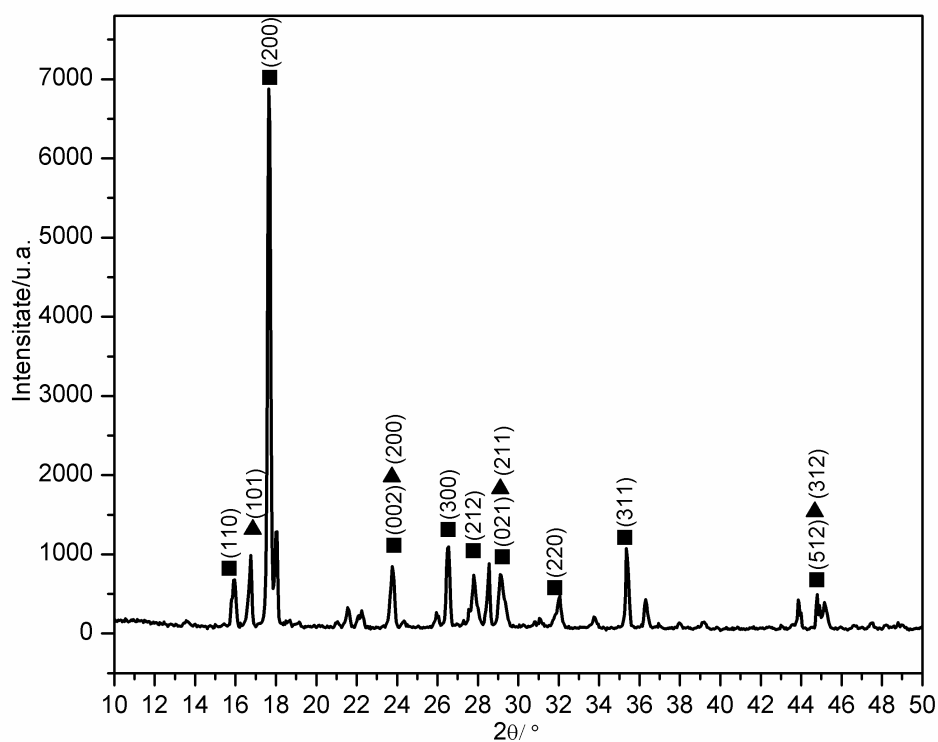
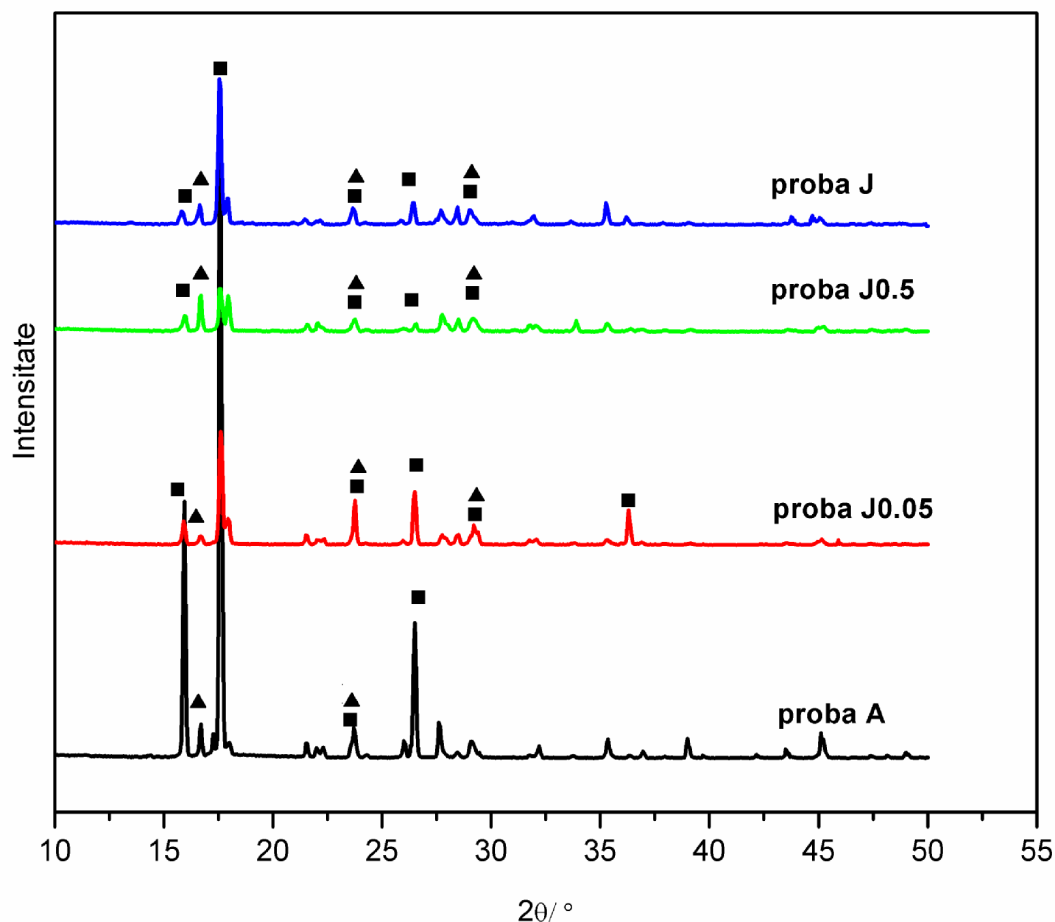


Figura 7.28. Spectrul de difracție RX al probei J

■(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; ▲ NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>



În figura 7.29 sunt prezentate difractogramele probelor J0.05, J0.5 și J în comparație cu difractograma probei A fără bor.



**Figura 7.29.** Spectrul de difracție RX al probelor cu bor în comparație cu proba fără bor  
 ■ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; ▲ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Difractograma tetraboratului de sodiu indică faptul că acesta se găsește sub forma  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (tincalconit) cristalizat în sistem rombic [197].

Difractograma fosfatului de amoniu cu 0,05% bor – proba J0.05 (figura 7.26) indică faptul că fazele cristaline prezente sunt  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  monoclinic și într-un procent mai mic  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal.

Produsul J0.5 a cărei difractogramă este prezentată în figura 7.27 este cel mai slab cristalizată din serie. Se regăsesc aceleași două faze cristaline ca în proba J0.05 și proba A, adică  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  și  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Produsul J, cu 1% bor (figura 7.28) este cel mai bine cristalizat în serie. Fazele cristaline prezente sunt aceleași ca la produșii J0.05 și J0.5, adică  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  monoclinic și într-un procent mai mic  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal.

Compușii cu bor au un grad de cristalizare semnificativ mai mic decât produsul A, fără bor.

Așadar, adaosul de tetraborat de sodiu nu modifică fazele cristaline prezente în produși, gradul de cristalinitate al produșilor cu bor este mai mic decât al produsului A fără bor. Nu se poate însă face nici o corelare între gradul de cristalinitate și variația conținutului în bor.

În încercarea de a evidenția combinația chimică a borului cu fosfații din sistem, prezentă în îngrășământul sintetizat, s-a preparat un produs cu un conținut de 5% bor. Produsul obținut în urma procesului de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac și adaosul cantității corespunzătoare de tetraborat de sodiu nu a putut fi uscat la  $60^\circ\text{C}$ . Fenomenul se poate explica prin aceea că tetraboratul de sodiu reacționează cu fosfatul diamoniacal rezultat, cu formarea de tetraborat de diamoniu și fosfat disodic, conform reacției:



La încălzire până la  $31 - 41^\circ\text{C}$  fosfatul disodic se dizolvă în apă [168], împiedicând astfel uscarea produsului.

Prin urmare, fosfatul de amoniu cu un conținut de 5% bor nu a putut fi separat în stare uscată, ceea ce a făcut imposibilă analiza sa prin difracție de raze X.

#### 7.2.2.4. Analiza spectrofotometrică în infraroșu

Probele J0.05, J și tetraboratul de sodiu au fost supuse analizei spectrofotometrice în infraroșu, cu scopul de a identifica apariția unor legături între borul și fosforul din sistem, ce ar putea afecta asimilarea borului de către plante și implicit calitățile nutritive ale elementelor obținute. Studiul s-a efectuat pe produșii de neutralizare uscați la  $60^\circ\text{C}$ . Spectrele rezultate sunt redate în figura 7.30, alături de spectrul produsului A, fără bor.

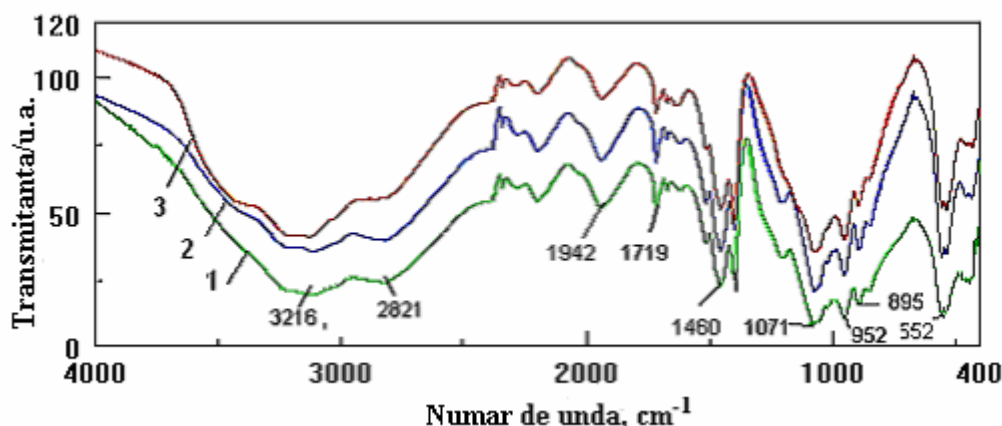


Figura 7.30. Spectrele IR

1. — proba A ; 2. — proba J0.05; 3. — proba J

Datorită conținutului scăzut în bor, spectrul probelor cu bor prezintă asemănare foarte mare cu cel al probei A, fără adaos de tetraborat de sodiu. La fel ca la probele cu borul adăugat sub formă de acid boric, se constată prezența unor benzi în jurul valorilor de 1080, 950 și 550  $\text{cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite sistemului de legături B-O-P ce apar în ortofosfatul de bor  $\text{BPO}_4$ , în spectrul căruia se evidențiază, conform datelor din literatură [183-191] următoarele 4 benzi caracteristice intense: 1085, 925, 615 și 550  $\text{cm}^{-1}$ . Eventuala prezență a fosfatului de bor în îngrășămintele nou formate ar explica creșterea stabilității termice a produșilor obținuți [191] cu creșterea conținutului în bor și nu ar afecta calitatea acestora, fiind la rândul său o sursă eficientă de bor utilizat în agricultură [192, 193]. Nu există însă certitudinea că cele trei benzi prezente aparțin sistemului de legături B-O-P, fiind posibilă acoperirea lor cu benzile datorate fosfaților de amoniu. În plus, nu apare banda de la 615  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristică fosfatului de bor. În încercarea de a pune în evidență deosebirile posibile între spectre ( greu observabile direct) s-a efectuat diferența dintre spectrele fosfaților și a sistemelor care conțin bor. Spectrul obținut prin diferență este prezentat în figura 7.31, alături de spectrele probei A, a tetraboratului de sodiu și a probei J.

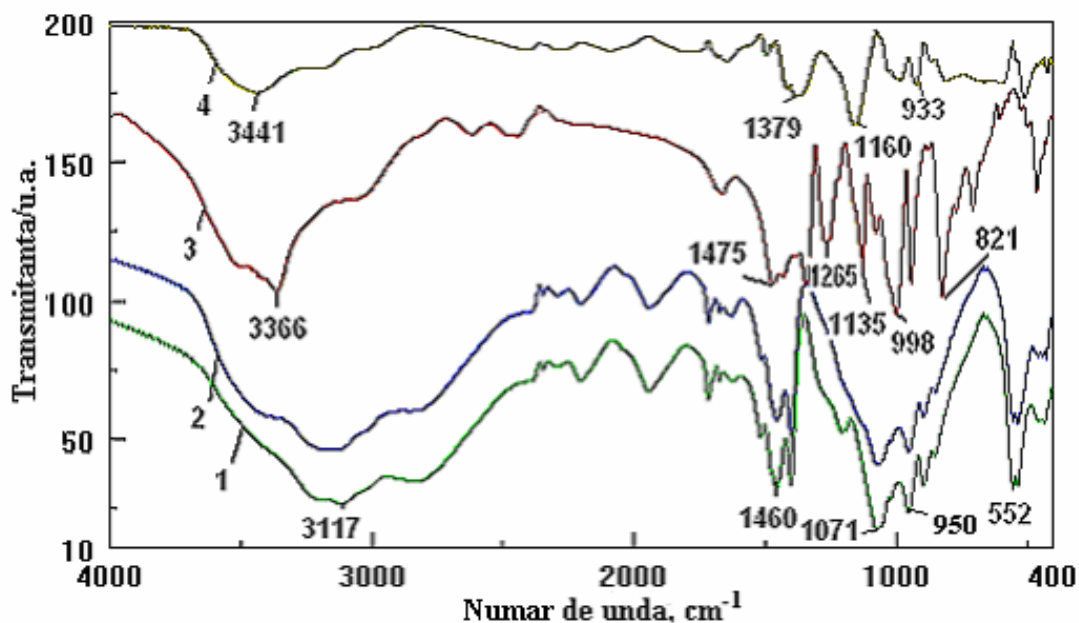
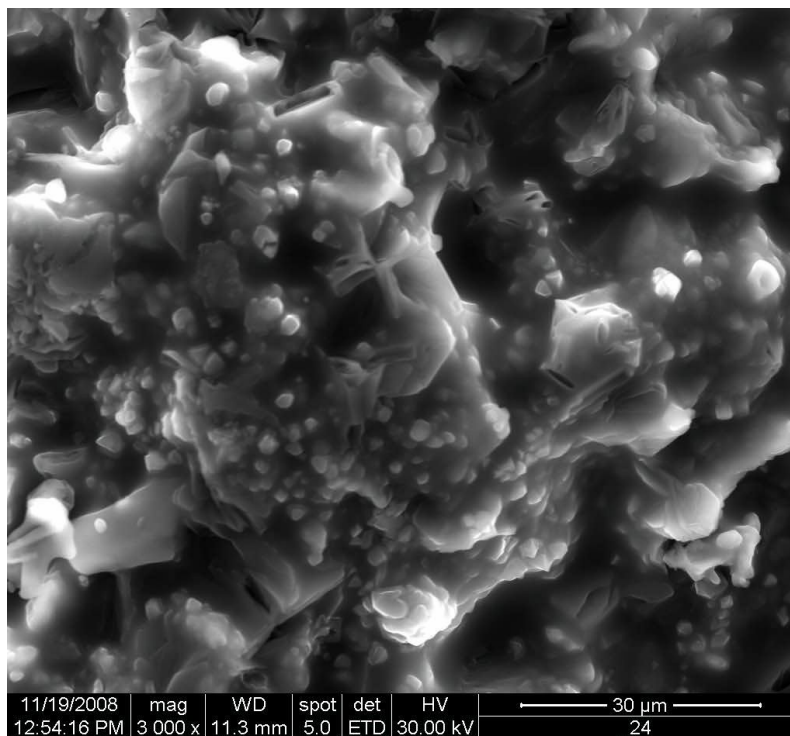


Figura 7.31. Spectre IR :  
 1— proba I; 2—proba J; 3— tetraborat de sodiu; 4—diferența J - A

Deși apare o bandă slabă în jurul valorii de  $933\text{ cm}^{-1}$ , celelalte trei benzi caracteristice spectrului  $\text{BPO}_4$  nu apar, semn că există posibilitatea unor suprapuneri cu benzi atribuite fosfaților de amoniu și compusului cu bor. Prin urmare, analiza spectrală în infraroșu nu confirmă formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.

### 7.2.2.5. Studii prin microscopie electronică

În figura 7.32 este prezentată imaginea produsului J prelucrată cu microscopul electronic cu baleiaj.



**Figura 7.32.** Micrografia SEM a probei J

Din figura 7.29 se observă un conglomerat de cristale cu dimensiunea medie de 10  $\mu\text{m}$ . Spectrul EDAX prezentat în figura 7.33, sugerează prezența N, P, B, O în concordanță cu rezultatele analizei chimice. După cum era de așteptat, alături de cele patru elemente, s-a pus în evidență și Na.

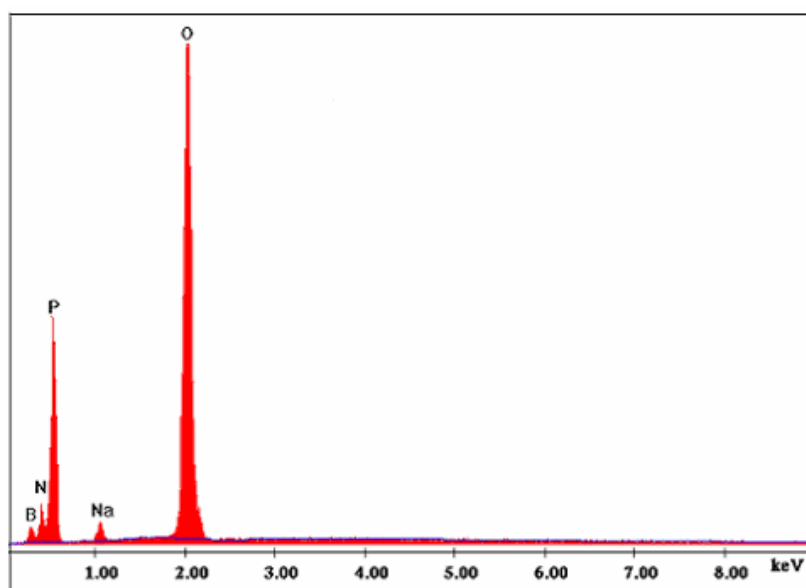


Figura 7.33. Spectrul EDAX a probei J

### 7 2.3. Concluzii

Studiile care au vizat influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor (produșii J0.05, cu 0,05% bor, J0.1 cu 0,1% bor, J0.5 cu 0,5% bor și J cu 1% bor) au pus în evidență următoarele:

- Punctele de inflexiune corespunzătoare formării fosfatului mono și diamoniacal au apărut la valori ale pH-ului, respectiv ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  apropiate. Se poate afirma că până la valoarea de 1% bor în produsul final, adaosul de tetraborat de sodiu nu a influențat semnificativ procesul de neutralizare.
- Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul de tetraborat de sodiu în proporție de până la 1% bor în produsul final nu a modificat semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor.
- Analiza termică a pus în evidență următoarele:
  - ✓ În intervalul de temperatură 20–500°C nu a avut loc modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu conținut de bor, comparativ cu al fosfaților de amoniu fără bor. Stabilitatea termică a produșilor în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu a fost afectată. În plus, adaosul de tetraborat de sodiu nu a alterat calitatea nutritivă a produșilor,

deoarece până la 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor era apropiată ca valoare de cea a îngrășământului fără bor.

- ✓ În intervalul 500 – 700°C fosfații de amoniu cu bor au prezentat pierderi de masă semnificativ mai mici 28% (proba J0.1), 24,5% (proba J0.1), respectiv 4,3% (proba J) față de 43% proba A. Proba J nu a suferit pierderi de masă în acest interval de temperatură.
- ✓ Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică s-a deplasat spre valori mai mari și anume 900°C (proba J0.05) și 935°C (proba J0.1) față de 850°C proba A. Pentru probele J0.5 și J, procesul de descompunere nu s-a încheiat până la temperatura de 990°C. Se poate afirma că adaosul de tetraborat de sodiu a determinat creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
- ✓ Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu a determinat o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul de tetraborat de sodiu în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu a modificat domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului de amoniu.
- Difractogramele au pus în evidență două faze cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  în probele cu 0,05% bor (proba J0.05) cu 0,5% bor (proba J0.5) și în proba cu 1% bor (proba J). Adaosul de tetraborat de sodiu a determinat o scădere a gradului de cristalinitate față de proba A fără bor. Nu s-a putut însă face nici o corelare între gradul de cristalinitate și variația conținutului în bor. În condițiile de lucru descrise, la concentrații în bor de până la 1% în produșii finali, adaosul de acid boric în amestecul de reacție nu a determinat apariția de faze cristaline noi, corespunzătoare unor eventuale combinații între bor și fosfații din sistem, care să fie decelabile în spectrele de difracție cu radiații X. Ca atare, prin difracția de raze X, nu s-au pus în evidență modificări ale structurii produșilor cu conținut de bor, comparativ cu produsul A, fără adaos de bor. Datorită faptului că separarea produsului solid cu un conținut de 5% bor nu a fost posibilă prin uscare la temperatura recomandată (60°C), cercetarea prin raze X nu s-a putut realiza.
- Analiza prin spectrofotometrie în IR nu a confirmat cu certitudine formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.

- Microanaliza elementară EDAX a pus în evidență prezența sodiului, alături de elementele detectate și prin analiză chimică: N, P, O și B.
- În concluzie, introducerea tetraboratului de sodiu pentahidratat în masa de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 și pH de 6, la concentrații de până la 1% bor în produșii finali, nu a determinat modificări esențiale ale structurii produșilor de bază și ale proprietăților nutritive comparativ cu cele ale fosfaților fără bor.



# **CAPITOLUL 8**

## **STUDII ASUPRA PRODUȘILOR REZULTAȚI PRIN CALCINAREA FOSFAȚILOR DE AMONIU CU BOR**

Analiza termică a fosfaților de amoniu cu conținut de bor, folosind acidul boric, respectiv tetraboratul de sodiu ca sursă de bor, a pus în evidență deplasarea temperaturilor de descompunere spre valori cu atât mai mari, cu cât conținutul în bor a fost mai ridicat. Deplasarea spre valori mai mari a temperaturilor de descompunere termică, indiciu al stabilității termice a produșilor, poate fi explicată prin formarea unor combinații chimice stabile între produșii de descompunere termică a fosfaților de amoniu cu bor. Întrucât deplasarea a fost evidentă la temperaturi mai mari de 500°C, s-a optat pentru calcinarea produșilor la temperatura de 500°C. Pentru identificarea compușilor rezultați la calcinare, aceștia au fost caracterizați structural prin difracție de raze X și spectrofotometrie în IR. Imaginea produșilor calcinați a fost înregistrată prin microscopie electronică de baleiaj SEM, iar compoziția s-a determinat prin microanaliză elementară EDAX.

## **8.1. Studii asupra produșilor rezultați prin calcinarea la 500°C a fosfaților de amoniu cu bor, introdus sub formă de acid boric**

Analiza termică a fosfaților de amoniu cu conținut variabil de bor a indicat o comportare similară a acestora până la 500°C, ceea ce înseamnă că până la această temperatură, borul (max. 1%) nu influențează comportarea termică. La temperaturi mai mari de 500°C, s-a observat o creștere a stabilității termice cu creșterea conținutului în bor în produși.

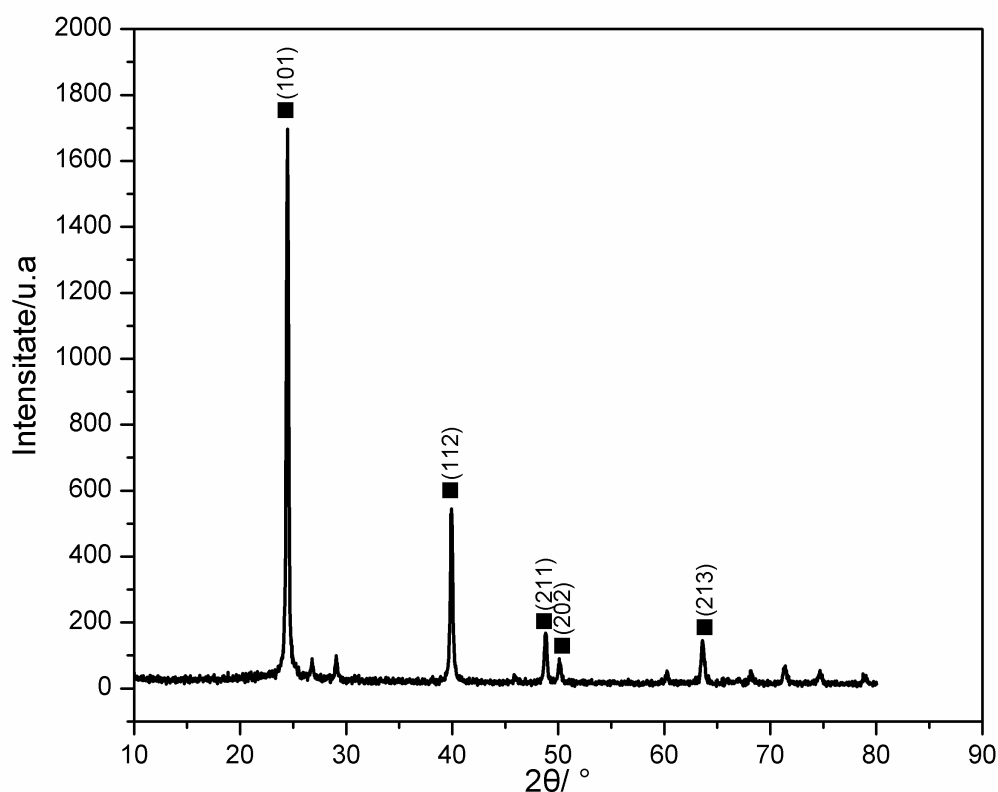
- În intervalul 500-700°C, pierderea de masă înregistrată la descompunerea termică a produșilor a scăzut cu creșterea conținutului în bor; acest aspect indică o creștere a stabilității termice pe măsura creșterii conținutului în bor.
- Peste 700°C, s-a observat o deplasare spre valori mai mari a temperaturii care marchează sfârșitul procesului de descompunere; deplasarea a fost cu atât mai pronunțată, cu cât conținutul în bor a fost mai mare; pentru proba cu 1% bor, procesul de descompunere termică nu s-a încheiat la 990°C (limita maximă a intervalului de temperatură pe care s-a realizat studiul de analiză termică).

Această comportare (ilustrată în figurile 6.21-6.24, respectiv tabelele 6.18-6.20 – capitolul 6., paragraful 6.3.2.) sugerează formarea în cursul procesului de descompunere termică, în sistemul fosfați de amoniu-acid boric, a unor compuși cu stabilitate termică ridicată. Creșterea stabilității termice cu creșterea conținutului de bor sugerează faptul că elementul care determină această comportare este borul. Pentru punerea în evidență a compușilor, produsul cu 1% bor a fost calcinat la 500°C. În urma răcirii probei calcinate, s-a obținut un amestec de compuși amorfi, cu aspect sticlos (cel mai probabil amestec de polifosfați de amoniu și compuși de descompunere ai fosfaților cu borul), care nu au putut fi puși în evidență prin difracție cu raze X și nici prin analiză spectrofotometrică în infraroșu. Pornind de la premisa că un conținut de 1% bor nu este suficient pentru decelarea compușilor cu bor

răspunzători de creșterea stabilității termice, a fost sintetizat un produs cu conținut de bor mai mare (5% B). În acest scop s-a sintetizat proba E5, prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac în condițiile prezentate în subcapitolul 6.2. și introducerea în masa de reacție a acidului boric la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 astfel încât conținutul de bor în produsul final să fie de 5%. Proba calcinată la  $500^\circ\text{C}$ , insolubilă în apă, a fost supusă analizei structurale prin difracție de radiații X, analizei spectrofotometrice în infraroșu și microscopiei electronice.

### 8.1.1. Analiza prin difracție de radiații X

Difractograma probei E5 este prezentat în figura 8.1.



**Figura 8.1.** Difractograma probei E5  
■ ortofosfatul de bor  $\text{BPO}_4$

În difractograma probei E5 a fost evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor  $\text{BPO}_4$ , cristalizat în sistemul tetragonal [198]. Formarea  $\text{BPO}_4$

poate fi explicată prin reacția  $P_2O_5$  (rezultat din descompunerea acidului metafosforic – reacția 4.4) cu  $B_2O_3$  (format prin deshidratarea acidului metaboric, reacția 6.2), în conformitate cu datele din literatură [193].



Prezența ortofosfatului de bor în sistem, compus cu stabilitate termică ridicată [191, 199, 200] explică creșterea stabilității termice a îngrășămintelor obținute cu creșterea cantității de bor. Ortofosfatul de bor este o sursă de bor utilizată în agricultură. Datorită solubilității scăzute, ortofosfatul de bor are proprietatea ca odată încorporat în sol să elibereze lent borul într-o perioadă cel puțin egală cu perioada critică de asimilare a plantelor. În felul acesta se evită atât spălarea lui de către apele pluviale, cât și acumularea în sol în concentrații care depășesc limita de toxicitate [186, 187]. În plus, borul fiind legat chimic de fosfor, eficiența îngrășământului este mai mare.

### 8.1.2. Analiza spectrofotometrică în infraroșu

Spectrul IR al probei E5 este prezentat în figura 8.2, iar maximele absorbantei sunt prezentate în tabelul 8.2.

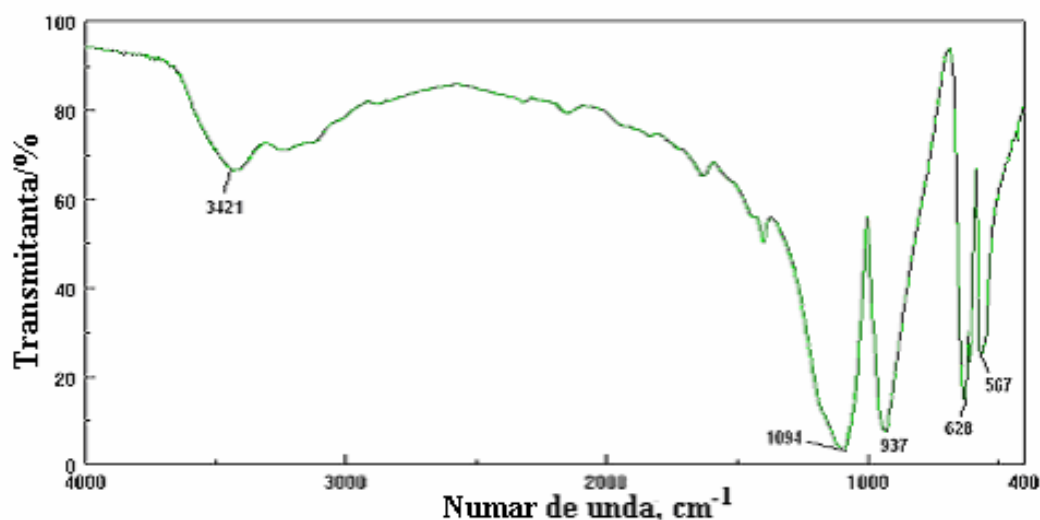


Figura 8.2. Spectrul IR al probei E5

În tabelul 8.1. sunt prezentate și maximele absorbanței corespunzătoare fosfatului de bor, în conformitate cu datele din literatura de specialitate [189]:

**Tabelul 8.1.** Maximele absorbanței corespunzătoare probei E5 și fosfatului de bor

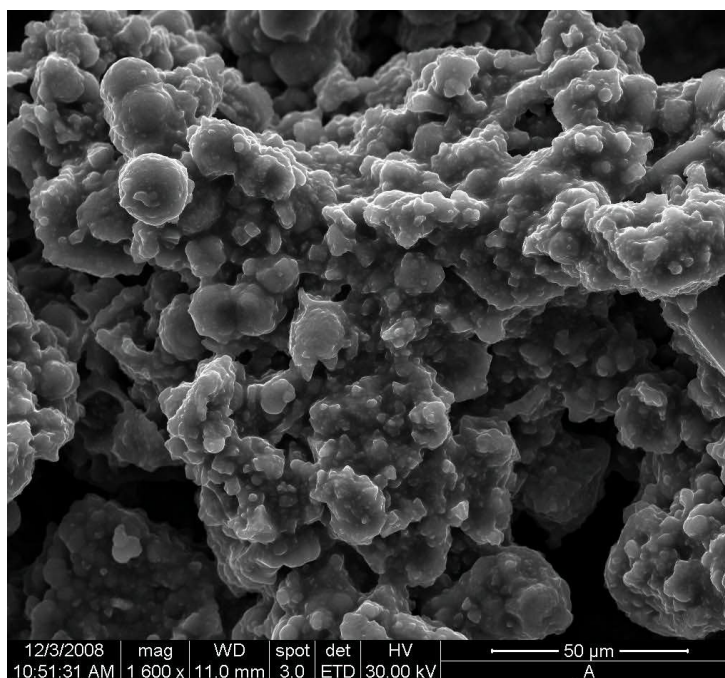
Proba	Banda 1 $\text{cm}^{-1}$	Banda 2 $\text{cm}^{-1}$	Banda 3 $\text{cm}^{-1}$	Banda 4 $\text{cm}^{-1}$
E5	1094	937	628	567
BPO <sub>4</sub> [183]	1085	925	615	550

În spectrul IR al compusului E5 se regăsesc toate benzile atribuite ortofosfatului de bor, BPO<sub>4</sub>, care sunt ușor deplasate spre lungimi de undă mai ridicate. Benzile de la 3421 – 3432  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite apei adsorbite de produse în intervalul dintre analiza termică și spectrofotometria în infraroșu.

Prin urmare, analiza în IR a pus în evidență prezența fosfatului de bor și confirmă rezultatul analizei prin difracție de raze X.

### 8.1.3. Studii prin microscopie electronică

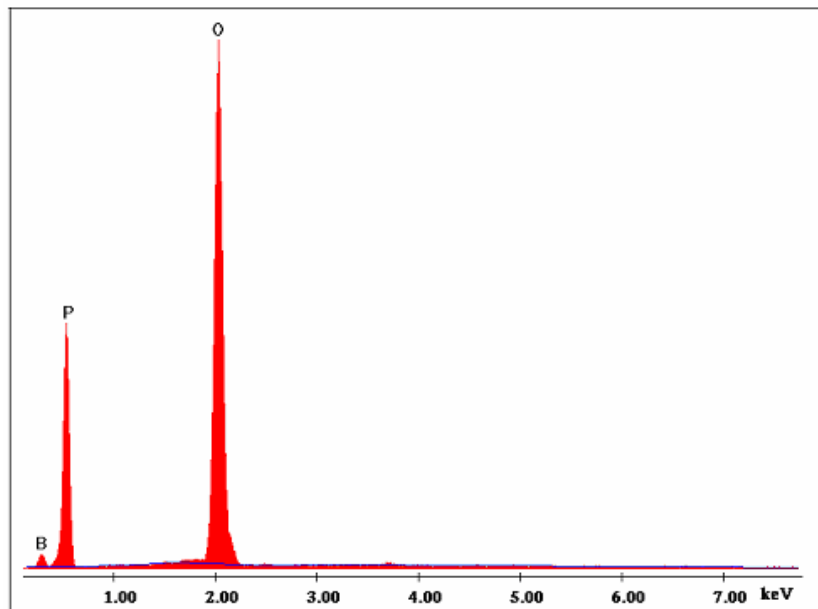
În figura 8.3. este prezentată imaginea SEM a probei E5.



**Figura 8.3.** Micrografia SEM a probei E5

Se observă un conglomerat de cristale cu dimensiunea medie de 10 μm.

Spectrul EDAX (figura 8.4.) sugerează prezența elementelor: B, P și O.



**Figura 8.4.** Spectrul EDAX al probei E5

În tabelul 8.2. sunt redată rezultatele analizei elementare EDAX a probei E5 care au pus în evidență un compus cu compoziția apropiată de cea teoretică corespunzătoare  $BPO_4$  (B:10,22 P:29,28 și O:60,50) în bună concordanță cu rezultatele analizei de difracție de raze X și spectrofotometriei în IR.

**Tabelul 8.2.** Rezultatele analiza EDAX a probei E5

Element	% masică EDAX	% masică teoretică
<b>B</b>	10,82	10,22
<b>O</b>	57,79	60,50
<b>P</b>	31,39	29,28

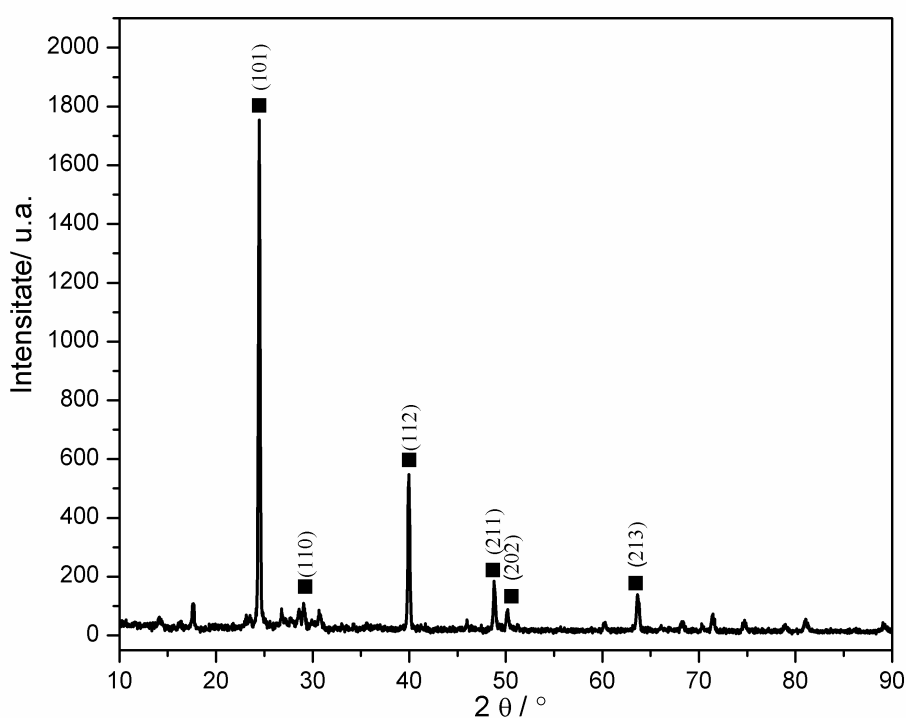
## **8.2. Studii asupra produșilor rezultate prin calcinarea la 500°C a fosfaților de amoniu cu bor, introdus sub formă de tetraborat de sodiu pentahidratat**

În cazul fosfaților de amoniu cu bor, în care sursa de bor a fost tetraboratul de sodiu pentahidrat, analiza termică a pus în evidență faptul că până la 500°C, produșii cu conținut variabil de bor au avut o comportare similară, respectiv conținutul de bor nu a influențat comportarea termică. La temperaturi mai mari de 500°C, s-a constatat o creștere a stabilității cu creșterea conținutului în bor; până la temperaturi de ~ 700°C, s-a observat scăderea pierderii de masă odată cu creșterea conținutului în bor, iar la temperaturi mai mari de 700°C, cu creșterea conținutului de bor, temperaturile corespunzătoare finalizării procesului de descompunere s-au deplasat spre valori mai ridicate. În cazul probelor J0.5 cu 0.5% bor și J cu 1% bor, descompunerea termică nu s-a finalizat până la temperatura de 990°C, care a corespuns limitei maxime a domeniului pe care s-a realizat analiza termică. Această comportare (ilustrată în figurile 7.18-7.21, respectiv tabelele 7.17-7.20) sugerează formarea în cursul procesului de descompunere termică, în sistemul fosfați de amoniu-tetraborat de sodiu, a unor compuși cu stabilitate termică ridicată. Creșterea stabilității termice cu creșterea conținutului în bor sugerează faptul că elementul care determină această comportare este borul. Pentru punerea în evidență a compușilor, produsul cu 1% bor a fost calcinat la 500°C. În urma răcirii probei calcinate, s-a obținut un amestec de compuși amorfi, cu aspect sticlos, care nu au putut fi puși în evidență prin difracție cu raze X și nici prin analiză spectrofotometrică în infraroșu. Pornind de la premisa că în produsul cu 1% bor, compusul cu bor se prezintă într-o proporție care nu permite decelarea compușilor cu bor răspunzători de creșterea stabilității termice, a fost sintetizat un produs cu conținut de bor mai mare (5% B). În acest scop s-a sintetizat proba J5, cu un conținut prestabilit de 5% bor introdus sub formă de tetraborat de sodiu în cursul procesului de neutralizare, la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  de 1,5. Proba

calcinată la 500°C, insolubilă în apă, a fost supusă analizei structurale prin difracție de radiații X , analizei spectrofotometrice în infraroșu și analizei SEM/EDAX prin microscopie electronică de baleiaj.

### 8.2.1. Analiza prin difracție de radiații X

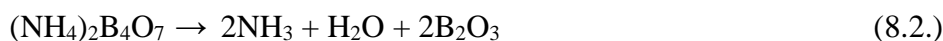
Difractograma probei J5 este prezentată în figura 8.5.



**Figura 8.5.** Difractograma probei J5: ■ ortofosfatul de bor BPO<sub>4</sub>

Difractograma probei J5 a evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor tetragonal [198]. Formarea BPO<sub>4</sub> poate fi explicată prin următorul mecanism: în sistem, la temperaturi mai joase, fosfatul diamoniacal reacționează parțial cu tetraboratul de sodiu cu formarea tetraboratului de diamoniu, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, conform reacției 7.1.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> se descompune în jurul temperaturii de 450-500°C, cu formarea de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [194]:





B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format reacționează cu o parte din P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obținut conform reacției 4.4, rezultând ortofosfatul de bor, conform reacției 8.1.

La cca. 350°C, fosfatul disodic trece în pirofosfat de sodiu [168], conform reacției 8.3.



Difractograma probei J5 nu a pus în evidență alte faze cristaline.

### 8.2.2. Analiza prin spectrofotometrie în infraroșu

Spectrul IR al probei J5 este prezentat în figura 8.6, iar maximele absorbantei sunt prezentate în tabelul 8.3.

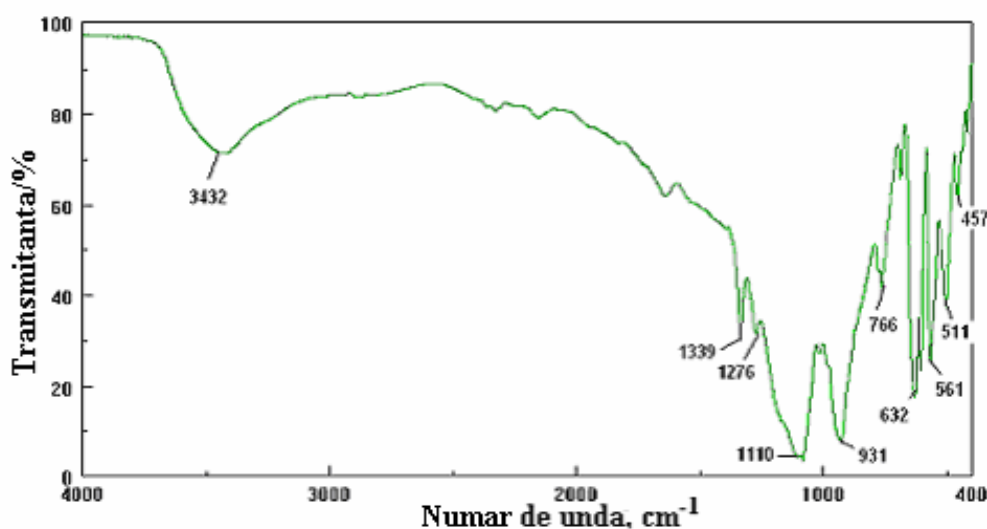


Figura 8.6. Spectrul IR al probei J5

Tabelul 8.3. Maximele absorbantei corespunzătoare probei J5 și fosfatului de bor [183]

Proba	Banda 1 cm <sup>-1</sup>	Banda 2 cm <sup>-1</sup>	Banda 3 cm <sup>-1</sup>	Banda 4 cm <sup>-1</sup>
J5	1110	931	632	561
BPO <sub>4</sub> [183]	1085	925	615	550

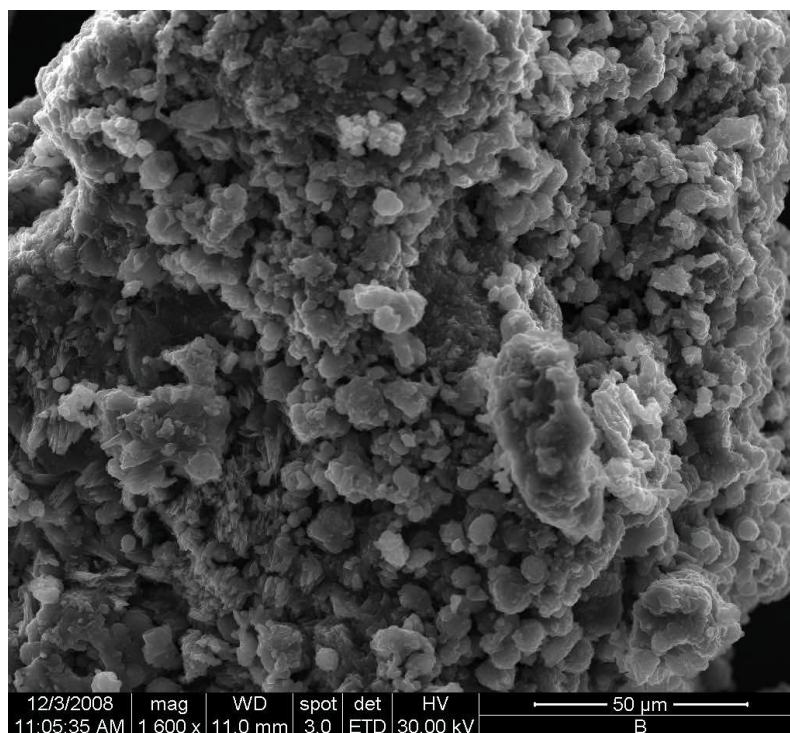
În spectrul IR al probei J5 au fost identificate toate benzile atribuite fosfatului de bor, cu mențiunea că sunt ușor deplasate spre lungimi de undă mai mari. În plus, în spectrul probei J5 au fost identificate benzi care nu apar în spectrul probei E5 (fig.

8.2) și care sunt atribuite grupărilor  $\gamma_{as}$   $PO_2$  ( $1276\text{ cm}^{-1}$ ) [201],  $\gamma_a$  P-O-P ( $766\text{ cm}^{-1}$ ) [202] și respectiv  $\delta$   $PO_2$  ( $511\text{ cm}^{-1}$ ) [202] din polifosfați..

Analiza structurală a produsului J5 prin difracție de raze X și prin spectrofotometrie în IR a pus în evidență fosfatul de bor ca produs majoritar al calcinării la  $500^\circ\text{C}$  a fosfatului de amoniu cu bor. De asemenea, prin spectroscopie în IR au fost evidențiate benzi care pot fi atribuite unor legături din polifosfați.

### 8.2.3. Studii prin microscopie electronică

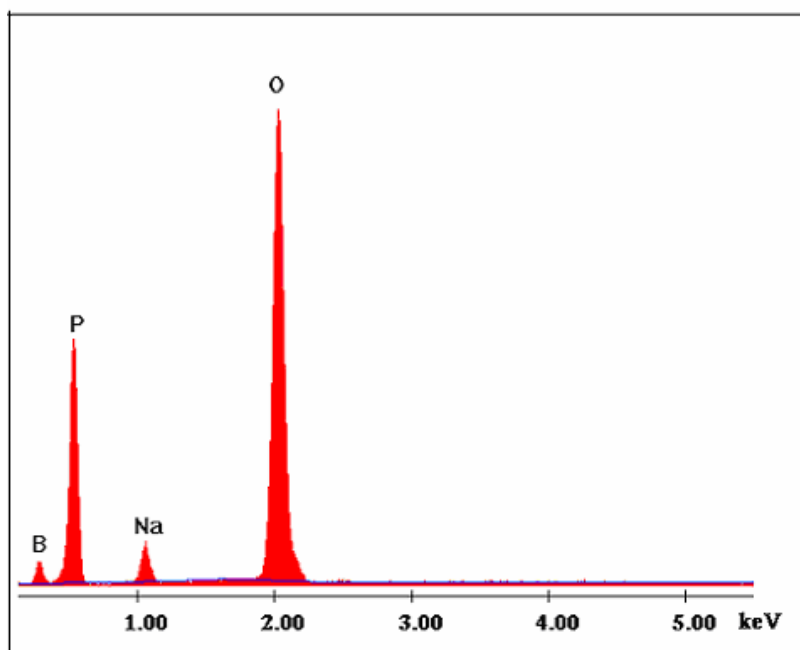
Imaginea probei J5 este prezentată în figura 8.7.



**Figura 8.7.** Micrografia SEM a probei J5

Din figura J5 se observă că produsul J5 este format dintr-un conglomerat de cristale cu dimensiuni medii de  $10\mu\text{m}$ .

Spectrul EDAX (figura 8.4.) sugerează prezența în proba J5 a elementelor: B, P O. Pe lângă aceste elemente s-a pus în evidență și sodiul, care confirmă prezența unor polifosfați de sodiu, identificați prin analiza în infraroșu.



**Figura 8.8.** Spectrul EDAX a probei J0.5

În tabelul 8.4. sunt redade estimările cantitative ale spectrului EDAX al probei J5 care au pus în evidență alături de B, P și O prezența Na, care intră în componența unor polifosfați, detectați prin analiza în infraroșu.

**Tabelul 8.4.** Rezultatele analiza EDAX a probei J5

Element	% masică EDAX
<b>B</b>	9,21
<b>O</b>	55.2
<b>P</b>	29,69
<b>Na</b>	5,9

### 8.3. Concluzii

- Analiza termică a fosfaților de amoniu cu conținut de bor, folosind acidul boric respectiv tetraboratul de sodiu ca sursă de bor, a pus în evidență creșterea stabilității termice a produșilor cu creșterea conținutului de bor.
- Această comportare a sugerat formarea în sistemele fosfați de amoniu-acid boric, respectiv fosfați de amoniu-tetraborat de sodiu, a unor produși de descompunere, cu stabilitate termică ridicată. Creșterea stabilității termice cu creșterea conținutului de bor sugerează faptul că elementul care determină această comportare este borul.
- Pentru punerea în evidență a compușilor răspunzători de creșterea stabilității termice, produsul cu conținut maxim de bor (1% B) a fost calcinat la temperatura de 500°C. Această temperatură a marcat limita inferioară a domeniului de temperatură pe care s-a evidențiat creșterea stabilității termice. Întrucât prin calcinarea și răcirea probelor cu 1% bor s-a obținut un amestec de compuși amorfi, cu aspect sticlos care nu au putut fi puși în evidență prin difracție cu raze X și nici prin analiză spectrofotometrică în infraroșu și pornind de la premisa că un conținut de 1% bor nu este suficient pentru decelarea compușilor cu bor răspunzători de creșterea stabilității termice, au fost sintetizați produși cu conținut de bor mai mare (5% B), folosind acidul boric respectiv tetraboratul de sodiu ca surse de bor.
- Analiza prin difracție de raze X a produsului cu 5% B (E5) în sinteza căruia s-a folosit acidul boric, calcinat la 500°C, a evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor  $BPO_4$ , cristalizat în sistemul tetragonal. Ortofosfatul de bor, compus cu stabilitate termică ridicată explică creșterea stabilității termice a îngrășămintelor obținute cu creșterea cantității de bor. În plus, ortofosfatul de bor constituie o sursă de bor utilizată în agricultură. Datorită solubilității scăzute, ortofosfatul de bor are proprietatea ca odată încorporat în sol să elibereze treptat borul, astfel încât planta să-și poată asigura necesarul de bor pe durata vegetației.
- Analiza prin spectroscopie în IR a pus în evidență toate benzile atribuite ortofosfatului de bor,  $BPO_4$ , ușor deplasate spre lungimi de undă mai ridicate, confirmând rezultatul obținut prin difracție de raze X.

- Analiza EDAX a pus în evidență un compus cu compoziția apropiată de cea teoretică corespunzătoare  $BPO_4$  confirmând rezultatele analizei de difracție de raze X și spectrofotometriei în IR.
- Analiza prin difracție de raze X a produsului cu 5% B (J5) în sinteza căruia s-a folosit tetraboratul de sodiu, calcinat la  $500^\circ C$ , a evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor  $BPO_4$ , cristalizat în sistemul tetragonal. Nu au fost evidențiate alte faze cristaline. A fost discutat mecanismul de formare a fosfatului de bor, în sistemul fosfat de amoniu-tetraborat de sodiu.
- În spectrul IR al produsului au fost identificate toate benzile atribuite fosfatului de bor, cu mențiunea că acestea sunt ușor deplasate spre lungimi de undă mai mari. În plus, în spectrul IR al produsului J5 au fost identificate benzi care nu apar în spectrul IR al produsului cu 5%B (sintetizat cu acid boric) și care au fost atribuite grupărilor  $\gamma_{as} PO_2$  ( $1276\text{ cm}^{-1}$ ),  $\gamma_a POP$  ( $766\text{ cm}^{-1}$ ) și respectiv  $\delta PO_2$  ( $511\text{ cm}^{-1}$ ) din polifosfați.
- Microanaliza elementară EDAX a produsului, a pus în evidență prezența Na, pe lângă P, O, B, ceea ce confirmă faptul că pe lângă  $BPO_4$  în sistem este prezent și un polifosfat de Na.

## CAPITOLUL 9

# CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

➤ Cercetările întreprinse în cadrul tezei s-au axat pe obținerea fosfaților de amoniu cu bor, utilizând acid boric și tetraborat de sodiu pentahidratat ca sursă de bor; studiile întreprinse au avut în vedere stabilirea condițiilor în care produșii obținuți să poată fi prelucrați în condiții industriale caracteristice fosfaților de amoniu, fără să fie afectate proprietățile fizico–chimice și calitățile nutritive ale acestora.

🌐 În acest scop, într-o primă etapă, au fost sintetizați fosfați de amoniu cu bor, folosind acidul boric ca sursă de bor.

■ A fost urmărit procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, cu introducerea acidului boric în aceeași proporție, în diferite etape ale procesului de neutralizare, proporție care să asigure un conținut de 1% bor în îngrășămintele sintetizate. Au fost sintetizați următorii produși:

- ✓ **produsul A**, fără adaos de acid boric;
- ✓ **produsul B**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la începutul procesului de neutralizare;
- ✓ **produsul C**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 0,5;
- ✓ **produsul D**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1;
- ✓ **produsul E**, cu acidul boric introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5;
- ✓ **produsul F**, cu acidul boric introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării.

▪ S-a constatat că punctele de inflexiune de pe curbele de neutralizare corespunzătoare formării fosfatului mono, respectiv diamoniacal au

corespuns unor rapoarte molare  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv unui pH similar pentru toate cazurile studiate. Ca atare, procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac nu a fost influențat nici de adaosul acidului boric în masa de reacție, nici de momentul introducerii acestuia. Din aceste considerente se poate afirma că pH-ul este parametrul de control al procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu microelementul bor.

- Analiza chimică a produșilor sintetizați, uscați la  $60^\circ\text{C}$ , până la masă constantă, a pus în evidență faptul că adaosul borului în proporție de 1% nu a modificat semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor. Valoarea raportului  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  (0,37 pentru produsul A, respectiv 0,38 0,37 0,36 0,37 0,37 pentru produșii B -F) a indicat că toți produșii sintetizați sunt amestecuri de fosfat monoamoniacal și fosfat diamoniacal.
- Analiza termică efectuată pe intervalul  $20\text{-}190^\circ\text{C}$  a indicat că produșii E și F, obținuți prin introducerea acidului boric la valori ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 \geq 1,5$  au avut stabilitate termică similară produsului A (fără adaos de bor) și pierderi în element nutritiv practic identice cu ale produsului A. Totuși pentru realizarea unei omogenizări cât mai bune a reactanților (o înglobare uniformă a borului în produs), s-a propus introducerea acidului boric în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,5$  respectiv  $\text{pH} = 6$ .
- Studiile care au vizat influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor (produșii E0.05, cu 0,05%B, E0.1 cu 0,1%B, E0.5 cu 0,5%B și E cu 1%B) au pus în evidență următoarele:
  - Punctele de inflexiune corespunzătoare formării fosfatului mono și diamoniacal au apărut la valori ale pH-ului, respectiv ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  apropiate. Se poate afirma că până la valoarea maximă de 1% bor, adaosul acidului boric nu a influențat semnificativ procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac.
  - Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul borului în proporție de până la 1% nu a modificat semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor.
  - Analiza termică a pus în evidență următoarele:

- ♦ În intervalul de temperatură 20-500°C nu a avut loc modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu conținut de bor, comparativ cu a fosfaților de amoniu. Stabilitatea termică a produșilor obținuți în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu a fost afectată. De asemenea, adaosul borului sub formă de acid boric, nu a alterat calitatea nutritivă a produșilor, deoarece până la temperatura de 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor a fost apropiată ca valoare de cea a îngrășământului fără bor.
- ♦ În intervalul de temperatură 500 – 700°C, fosfații de amoniu cu bor au prezentat pierderi de masă semnificativ mai mici (25,2 – 36%) decât ale fosfatului de amoniu (43%).
- ♦ Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică s-a deplasat spre valori mai mari și anume 930°C (produsul E0.1) și 950°C (produsul E0.5), comparativ cu 850°C produsul A. Pentru produsul E, procesul de descompunere termică nu s-a încheiat până la 990°C. Se poate afirma că adaosul acidului boric a determinat creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
- ♦ Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu a determinat o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul acidului boric în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu a modificat domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului monoamonic.
- Difractogramele au pus în evidență două faze cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , atât în proba A, cât și în probele de fosfați de amoniu cu 0,05% B (proba E0.05), 0,5%B (E0.5) și 1%B (proba E). Gradul de cristalinitate al fosfaților de amoniu cu bor a fost mai mic decât al fosfaților de amoniu și a scăzut cu creșterea conținutului în bor. În condițiile de lucru descrise, la concentrații în bor de până la 1% în produșii finali adaosul de acid boric în amestecul de reacție nu a determinat apariția de faze cristaline noi, corespunzătoare unor eventuale combinații între bor și fosfații din sistem, care să fie decelabile în spectrele de difracție cu radiații X. Ca atare, prin difracția de raze X, nu s-au pus în evidență



modificări ale structurii produșilor cu conținut de bor, comparativ cu produsul A, fără adaos de bor. Difractograma produsului E5 cu un conținut de 5% bor, a pus în evidență acidul metaboric  $\text{HBO}_2$  alături de fazele cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Ca atare, se poate afirma că în produșii de neutralizare uscați lent la  $60^\circ\text{C}$ , borul se găsește sub forma acidului metaboric, dar în concentrație foarte redusă.

- Analiza prin spectrofotometrie în IR nu a confirmat cu certitudine formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.
- În concluzie, introducerea acidului boric în masa de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 și pH de 6, la concentrații de până la max. 1% B în produșii finali, nu a determinat modificări esențiale ale structurii produșilor de bază și ale proprietăților nutritive comparativ cu ale fosfaților de amoniu fără bor.
- 🌐 Într-o a doua etapă a cercetărilor, au fost sintetizați fosfați de amoniu cu bor, folosind tetraboratul de sodiu pentahidratat ca sursă de bor.
- S-a urmărit procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, cu adaosul tetraboratului de sodiu pentahidratat într-o proporție care să asigure un conținut final de 1% bor în produșii finali.
  - Introducerea tetraboratului de sodiu pentahidratat s-a realizat în diferite etape ale procesului de neutralizare, fiind sintetizați următorii produși:
    - ✓ **produsul G**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la începutul neutralizării;
    - ✓ **produsul H**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar egal cu 0,5;
    - ✓ **produsul I**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1;
    - ✓ **produsul J**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5;
    - ✓ **produsul K**, cu tetraboratul de sodiu introdus în masa de reacție în faza finală a neutralizării.
  - Nu s-au evidențiat modificări esențiale ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectiv ale pH-ului corespunzătoare punctelor de inflexiune 1 și 2 ale produșilor

G – K (fosfați de amoniu cu 1% bor) comparativ cu produsul A (fosfat de amoniu). Prin urmare, se poate concluziona că procesul de neutralizare a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  cu  $\text{NH}_3$  nu este influențat semnificativ de adaosul tetraboratului de sodiu (până la limita de 1% bor) și nici de momentul introducerii acestuia în cursul procesului de neutralizare. Din acest punct de vedere, se poate afirma că pH-ul este parametrul de control al procesului de obținere a fosfatului de amoniu cu bor.

- Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul borului în proporție de 1% nu modifică semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în macroelemente (azot și fosfor). Valoarea raportului  $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$  a fost 0,37 pentru produsul A, 0,38 pentru produșii G, H și K, respectiv 0,37 pentru produșii I și J.

- Analiza termică a produșilor sintetizați pe domeniul de temperatură 20-190°C a permis sintetizarea datelor cu privire la pierderile de masă în diferite etape ale procesului de încălzire și la stabilitatea termică a produșilor.

- Coroborând datele privind stabilitatea termică a probelor I (raport molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1$ ) și K (adaos de tetraborat de sodiu în faza finală a neutralizării), stabilitate termică similară cu a probei A (fosfați de amoniu fără bor) și pierderile de masă înregistrate pentru aceste probe, se poate propune introducerea tetraboratului de sodiu în faza finală a procesului de neutralizare, produsul obținut în aceste condiții (K) având pierderea de masă și stabilitatea termică similare probei A.

- Totuși, în scopul unei bune omogenizări a reactanților, se recomandă introducerea tetraboratului de sodiu la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 (produs J), condiție care asigură obținerea unui produs ce se caracterizează prin pierdere de masă, respectiv de elemente nutritive apropiată de a probei A, dar cu stabilitate termică mai redusă.

- Studiile care au vizat influența concentrației borului asupra caracteristicilor fosfaților de amoniu cu bor (produșii J0.05 cu 0,05% bor, J0.1 cu 0,1% bor, J0.5 cu 0,5% bor și J cu 1% bor) au pus în evidență următoarele:

- Punctele de inflexiune corespunzătoare formării fosfatului mono și diamoniacal au apărut la valori ale pH-ului, respectiv ale raportului molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  apropiate. Se poate afirma că până la valoarea de 1% bor în produsul final,

adaosul de tetraborat de sodiu nu a influențat semnificativ procesul de neutralizare.

- Analiza chimică a produșilor sintetizați a pus în evidență faptul că adaosul de tetraborat de sodiu în proporție de până la 1% bor în produsul final nu a modificat semnificativ valoarea nutritivă a produșilor, respectiv conținutul în azot și fosfor.
- Analiza termică a pus în evidență următoarele:
  - ♦ În intervalul de temperatură 20 – 500°C nu s-a constatat modificarea comportamentului termic al fosfaților de amoniu cu conținut de bor, comparativ cu al fosfaților de amoniu fără bor. Stabilitatea termică a produșilor în timpul prelucrării la temperaturi mai scăzute de 500°C nu a fost afectată. În plus, adaosul de tetraborat de sodiu nu a alterat calitatea nutritivă a produșilor, deoarece până la 500°C, masa de azot amoniacal pierdută de îngrășămintele cu bor a fost apropiată ca valoare de cea a îngrășământului fără bor.
  - ♦ În intervalul 500 – 700°C fosfații de amoniu cu bor au prezentat pierderi de masă semnificativ mai mici 28% (proba J0.1), 24,5% (proba J0.1), respectiv 4,5% (proba J) comparativ cu 43% proba A. Proba J nu a suferit pierderi de masă în acest interval de temperatură.
  - ♦ Cu creșterea conținutului în bor, temperatura ce caracterizează sfârșitul procesului de descompunere termică s-a deplasat spre valori mai mari și anume 900°C (proba J0.05) și 935°C (proba J0.1) comparativ cu 850°C proba A. Pentru probele J0.5 și J, procesul de descompunere nu s-a încheiat până la temperatura de 990°C. Se poate afirma că adaosul de tetraborat de sodiu a determinat creșterea stabilității termice a fosfaților de amoniu.
  - ♦ Prezența borului în compoziția fosfaților de amoniu (până la limita maximă de 1%, care a fost studiată) nu a determinat o deplasare semnificativă a maximelor curbelor DTA. Prin urmare, adaosul de tetraborat de sodiu în procesul de sinteză a fosfaților de amoniu (până la un conținut de 1% bor) nu a modificat domeniul de temperatură în care are loc topirea și descompunerea fosfatului de amoniu.
- Difractogramele au pus în evidență două faze cristaline  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  și  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  în probele cu 0,05% bor (proba J0.05), cu 0,5% bor (proba J0.5) și în

proba cu 1% bor (proba J). Adaosul de tetraborat de sodiu a determinat o scădere a gradului de cristalinitate față de proba A fără bor. Nu s-a putut însă face nici o corelare între gradul de cristalinitate și variația conținutului în bor. În condițiile de lucru descrise, la concentrații în bor de până la 1% în producții finali, adaosul de tetraborat de sodiu în amestecul de reacție nu a determinat apariția de faze cristaline noi, corespunzătoare unor eventuale combinații între bor și fosfații din sistem, care să fie decelabile în spectrele de difracție cu radiații X. Ca atare, prin difracția de raze X, nu s-au pus în evidență modificări esențiale ale structurii produșilor cu conținut de bor, comparativ cu produsul A, fără adaos de bor. Deoarece separarea sub formă solidă a produsului cu un conținut de 5% bor nu a fost posibilă prin uscarea la temperatura recomandată (60°C), studiul prin difracție de raze X a produsului cu 5% bor nu s-a putut realiza.

- Analiza prin spectrofotometrie în IR nu a confirmat cu certitudine formarea de combinații chimice noi între acidul boric și fosfații de amoniu.
- În concluzie, introducerea tetraboratului de sodiu pentahidratat în masa de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$  egal cu 1,5 și pH de 6, la concentrații de până la 1% bor în producții finali, nu a determinat modificări esențiale ale structurii produșilor obținuți și ale proprietăților nutritive ale acestora comparativ cu cele ale fosfaților de amoniu.

● Analiza termică a fosfaților de amoniu cu conținut de bor, folosind acidul boric, respectiv tetraboratul de sodiu ca sursă de bor, a pus în evidență deplasarea temperaturilor de descompunere spre valori cu atât mai mari, cu cât conținutul în bor a fost mai ridicat. Deplasarea spre valori mai mari ale temperaturilor de descompunere termică, indiciu al stabilității termice a produșilor, poate fi explicată prin formarea unor combinații chimice stabile între producții de descompunere termică a fosfaților de amoniu cu bor. Întrucât deplasarea a fost evidentă la temperaturi mai mari de 500°C, s-a optat pentru calcinarea produșilor la temperatura de 500°C. Întrucât prin calcinarea și răcirea probelor cu 1% bor s-a obținut un amestec de compuși amorfi, cu aspect sticlos care nu au putut fi puși în evidență prin difracție cu raze X și nici prin analiză spectrofotometrică în infraroșu și pornind de la premisa că un conținut de 1% bor nu este suficient pentru decelarea compușilor cu bor răspunzători de creșterea stabilității termice, au fost sintetizați produși cu

conținut de bor mai mare (5% B), folosind acidul boric respectiv tetraboratul de sodiu ca surse de bor. Pentru identificarea compușilor rezultați la calcinare, aceștia au fost caracterizați structural prin difracție de raze X, spectrofotometrie în IR și analiză prin microscopie electronică.

- Studiile asupra produșilor cu 5% bor (acid boric sursă de bor), calcinați la 500°C, au pus în evidență următoarele:
  - Analiza prin difracție de raze X a produsului cu 5% B (E5) în sinteza căruia s-a folosit acidul boric, a evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor  $BPO_4$ , cristalizat în sistemul tetragonal. Ortofosfatul de bor, compus cu stabilitate termică ridicată explică creșterea stabilității termice a îngrășămintelor obținute cu creșterea cantității de bor. În plus, ortofosfatul de bor constituie o sursă de bor utilizată în agricultură. Ortofosfatul de bor are proprietatea ca odată încorporat în sol să elibereze treptat borul asigurând aprovizionarea plantelor pe perioada vegetației.
  - Analiza prin spectroscopie în IR a pus în evidență toate benzile atribuite ortofosfatului de bor,  $BPO_4$ , ușor deplasate spre lungimi de undă mai ridicate, confirmând rezultatul obținut prin difracție de raze X.
  - Analiza EDAX a pus în evidență un compus cu compoziția apropiată de cea teoretică corespunzătoare  $BPO_4$ , confirmând rezultatele analizei de difracție de raze X și spectrofotometriei în IR.
- Studiile asupra produșilor cu 5% bor (tetraboratul de sodiu pentahidratat sursă de bor), calcinați la 500°C, au pus în evidență următoarele:
  - Analiza prin difracție de raze X a produsului cu 5% B (J5) în sinteza căruia s-a folosit tetraboratul de sodiu, a evidențiat ca fază cristalină majoritară ortofosfatul de bor  $BPO_4$ , cristalizat în sistemul tetragonal. Nu au fost evidențiate alte faze cristaline. A fost discutat mecanismul de formare a fosfatului de bor, în sistemul fosfat de amoniu-tetraborat de sodiu.
  - În spectrul IR al produsului au fost identificate toate benzile atribuite fosfatului de bor, cu mențiunea că acestea sunt ușor deplasate spre lungimi de undă mai mari. În plus, în spectrul IR al produsului J5 au fost identificate benzi care nu apar în spectrul IR al produsului cu 5%B (sintetizat cu acid boric) și care au fost

atribuite grupărilor  $\gamma_{as}$  PO<sub>2</sub> (1276 cm<sup>-1</sup>),  $\gamma_a$  P-O-P (766 cm<sup>-1</sup>) și  $\delta$  PO<sub>2</sub> (511 cm<sup>-1</sup>) din polifosfați.

- Analiza EDAX a produsului, a pus în evidență prezența Na, pe lângă P, O, B, ceea ce coroborat cu concluziile trase din analiza în infraroșu, confirmă faptul că pe lângă BPO<sub>4</sub> în sistem este prezent și un polifosfat de Na.

O privire comparativă asupra celor două tipuri de îngrășăminte cu bor indică drept preferabilă varianta produșilor care au acidul boric ca sursă de bor din următoarele motive:

- La conținut mare în bor, produșii cu tetraborat de sodiu nu pot fi uscați la 60°C și nu pot fi prelucrați în stare solidă.
- Pentru produșii calcinați la 500°C, în varianta adaosului de acid boric, analiza prin spectrofotometrie în infraroșu și microanaliza elementară EDAX indică prezența unui singur compus, BPO<sub>4</sub>, în timp ce în varianta adaosului de tetraborat de sodiu pentahidrat, alături de BPO<sub>4</sub> s-a evidențiat și prezența unor polifosfați de sodiu.

- În concluzie, cercetarea ce face obiectul tezei de doctorat, se adresează nevoii de a dezvolta domeniul ce vizează îngrășămintele minerale cu microelemente, prin sinteza și caracterizarea complexă a unor îngrășăminte noi, puțin studiate în literatura de specialitate – fosfații de amoniu cu microelementul bor.

- Pentru ambele tipuri de îngrășăminte NP cu bor au fost determinate condițiile optime de obținere și pe baza caracterizării acestora, s-a pus în evidență faptul că varianta optimă este cea a îngrășămintelor care utilizează ca sursă de bor acidul boric.

- Ortofosfatul de bor obținut prin calcinarea produșilor sintetizați în varianta adaosului de acid boric este un termoîngrășământ valoros, care datorită solubilității reduse în apă, are capacitatea de a elibera borul treptat, funcție de nevoia de asimilare a plantei.

## BIBLIOGRAFIE

1. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chimia și Tehnologia Îngrășămintelor complexe*, Ed. Politehnica, Timișoara, 1999
2. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chimia și Tehnologia Îngrășămintelor cu microelemente*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2000
3. A. Iovi, *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
4. O. S. Heredia, A. Fernández Cirelli, *Geoderma*, **149** (2009) 409
5. *Fertilizers and their use*, Food and Agricultural Organization of the United Nations International Fertilizer Industry Association, Rome, 2000
6. *Agronomy Guide. Crop & Soil Management*, The Pennsylvania State University, 2007–2008
7. *Fertilizers strategies*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1985
8. *World Fertilizers Use Manual*, International Fertilization Association, 1996-2000
9. M.A.Hossain, A.Hamid, S.Nasreen, *J. Agric.Res.*, **45** (2007) 119
10. D.Davidescu, Z. Borla, V.Davidescu, C. Hera, *Chimizarea Agriculturii II. Fosforul în Agricultură*, Editura Academiei Române, București, 1974
11. M. W. Szczerba, D. Britto, H. Kronzucker, *J. Plant Physiol.* **166** (2009) 447
12. D. Davidescu, V. Davidescu, *Chimizarea Agriculturii IV. Potasiul în Agricultură*, Editura Academiei Române, București, 1979
13. G. Rehm, M. Schmitt, *Potassium for Crop Production*, University of Minnesota, 2002
14. G. W. Easterwood, *Calcium's Role in Plant Nutrition*, Hydro Agri North America Inc. Tampa, Florida, 2002
15. F.B. Abdallah, N. Elloumi, I. Mezghani, M. Boukhris, J.P. Garrec, *Comptes Rendu Biologie*, **329** (2006) 200
16. Z. Spiak, *Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych*, **471** (2000) 29

17. D. Davidescu, V. Davidescu, R. Lăcătușu, *Microelemente în Agricultură*, Ed. Academiei, București, 1988
18. Z. L. He, X.E. Yang, P.J. Stoffella, *J.Trace Elem. Med. Biol.*, **19** (2005) 125
19. L. O. Tiffin, *Plant Physiol.*, **41** (1966) 510
20. L. O., Tiffin, *Plant Physiol.*, **41** (1966) 515
21. G. Pichl, G. Scholz, *Journal Exp. Bot.*, **47**(1996) 41
22. S. Goldberg, *Plant Soil*, **193** (1997) 35
23. M. Tanaka, T. Fujiwara, *Pflügers Arch Eur J Physiol*, **456** (2008) 671
24. K. A. Kelling, *Soil and Applied Boron*, University of Wisconsin, 1999
25. G. Communar, R. Keren, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **69** (2005) 311
26. G. Communar, R. Keren, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70** (2006) 882
27. G. Communar, R. Keren, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **71** (2007) 306
28. G. Communar, R. Keren, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **72** (2008) 492
29. Y. Kim, R.J. Kirkpatrick, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70** (2006) 3231
30. J.Hou, L. J. Evans, G.A.Spiers, *Can J Soil Sci.*, **76** (1996) 485
31. A. M. Acuna, *UDO Agricola*, **5**(2005) 10
32. C. Toner, D. Sparks, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59** (1995) 395
33. E. Bassil, H. Hening, P. Brown, *Plant Physiol.*, **136** (2004) 3383
34. D. Davidescu, V. Davidescu, *Agrochimie Horticolă*, Ed. Acad. Română, București, 1992
35. J. Camacho-Cristóbal, J. Rexach A. González-Fontes, *J. Integr. Plant Biol.*, **50** (2008) 1247
36. L. Bolanos, K. Lukaszewski, I. Bonilla, D. Blevins, *Plant Physiol. Biochem.*, **42** (2004) 907
37. V.M Shorrocks, *Plant Soil*, **193** (1997) 121
38. X. Yan, P. Wu, H. Ling, G. Xu, F. Xu, Q. Hang, *Ann Bot*, **98** (2006) 473
39. S. Benari., *Ingrășăminte cu microelemente*, București, 1972
40. M. Park, Q.Li, N. Shcheynikov, W. Zeng, S Muallem, *Mol. Cel.*, **16** (2004) 331
41. D. Blevins, K. Lukaszewski, *Environ Health Perspect*, **102** (1994) 31
42. D. Blevins, K. Lukaszewski, *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, **49** (1998) 481



43. M. Kobayashi, T. Matoh, J. Azma, *Plant Physiol.*, **110** (1996) 1017
44. H. Hu, S. G. Penn, C. B. Lebrilla, P.H. Brown, *Plant Physiol.*, **113** (1997) 649
45. H. Hu, P.H Brown, *Plant Physiol.*, **105** (1994) 681
46. P.H Brown, B.J. Shelp, *Plant Soil*, **193** (1997) 85
47. M. Toshiro, T Ishii, *Anal. Sci.*, **22** (2006) 1125
48. B. Dell, L. Huang, *Plant Soil*, **193** (1997) 103
49. R. Ryden, K. Sugimoto-Shirasu, A.C.Smith, K. Frindlay, W.D.Reiter, M. C. McCann, *Plant Physiol*, **132** (2003) 1033
50. J.R. Heckman, *Boron, Needs of Soils and Crops in New Jersey*, Rutgers Cooperative Extension, The State University of New Jersey, 2000
51. K.A. Keeling, *Soil and Applied Boron*, Cooperative Extension of Publications, Wisconsin University, 1999
52. Q. Yu, A. Hlavacka, T. Matoh, D.Volkman, D.Menzel, H.E.,Goldbach, F.Baluška, *Plant Physiol.*, **130**(2002) 415
53. R.L. Mahler, *Boron in Idaho*, University of Idaho, 2000
54. J.R. Ross, N.A., Slaton, K.R. Brye, E., Russell, R.E. DeLong, *Agron.J.*, **98** (2006) 198
55. K. Orloviu, *Plant Nutrition*, **92** (2001) 788
56. P. Wojcik, M. Wojcik, K. Klamkowski., *Sci. Horti.*, **116** (2008) 58
57. B.S. Demir, O. Serindag, *Eurasian J. Anal. Chem.*, **1** (2006) 11
58. R. Roberts, J. M. Gersman, D.D Howard, *J.Cotton Sci.* **4** (2000) 171
59. S. K. Yau, M. M. Nachit, J. Hamblin, J. Ryan, *Euphytica*, **83** (1995) 185
60. A. Gunes, A. Inal, E. G. Bagci, D. J. Pilbeam, *Plant Soil*, **290** (2007) 103
61. U. Yermiyahu, A. Ben-Gal, R. Karen, R. J. Reid, *Plant Soil*, **304** (2008) 73
62. S. Davies, J. Nuttall, D. Roger, R. D., Armstrong, M Peoples., *New directions for a diverse planet: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Crop Science Congress*, Brisbane, Australia, 26 Sep–1Oct 2004
63. H. R. Flore, L. E. Mattenella, L. H. Kwok, *Miner. Eng.*, **19** (2006) 364
64. R. A. Smith, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2001, p. 61
65. E. D. Garrett, *Borates, Handbook of Deposits Processinggs, Properties and Use*, Elsevier, 1998

66. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, fifth Edition, New York: Wiley Interscience, 1988
67. C. Nenițescu, *Chimie Generală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
68. L. Pauling, *Chimie Generală*, Ed. Stiințifică, București, 1972
69. D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, *Trends Optics Photonics Series*, **34** (2000) 42
70. D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Solid State Commun.*, **114** (2000) 21
71. I. Waclawska, *J. Therm. Anal.*, **53** (1998) 519
72. C. L. Christ, *Am. Mineral.*, **45** (1960) 335
73. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, fourth Edition, A. Wiley Publication, 1992
74. R. K. Momii, N. H. Nachtrieb, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1189
75. S. Stoici, *Borul*, Ed. Tehnică, București, 1981
76. M. Pârlea, **A. Magda**, L. Costea, *Proceedings of the International Conference "Agricultural and Food Sciences, Processes and Technologies"*, third edition, Sibiu, Romania, April 26-27, 2007, p. 125
77. M. Pârlea, **A. Magda**, L. Costea, *Proceedings of the International Conference "Agricultural and Food Sciences, Processes and Technologies"*, third edition, Sibiu, Romania, April 26-27, 2007, p. 129
78. D. Peak, G. W. Luther, D. L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (2003) 2551
79. D. F. Shriver, P. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, University Press, Oxford, 1994
80. M. van Duin, J. A. Peters, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum, *Tetrahedron*, **40** (1984) 2901
81. L. Babock, R. Pizer, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 174
82. R. Pizer, R. Selzer, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3023
83. E. Pezron, A. Ricard, F. Lafuma, R. Audebert, *Macromolecules*, **21** (1988) 1121
84. C. Shao, S. Matsuoka, Y. Miyazaki, K. Yoshimura, *Anal. Sci.*, **17** Supplement (2001) 1475
85. F. C. Kracek, G. W. Morey, H. E. Merwin, *Am. J. Sci.*, **35A** (1938) 143
86. I. Tsuyumoto, O. Tomokazu, K. Katayama, *Inorg. Chem. Commun.*, **10** (2007) 20

87. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Wiley-VCH 1998.
88. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Supplement, volume 2, Boron and Oxygen, Ed. Springer 1987
89. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Supplement, volume 2, Boron and Oxygen, Ed. Springer, 1993
90. K. Winnacher, L. Kucler, *Tehnologie Chimică Anorganică* (Traducere din limba germană), Ed. Tehnică, București, 1962
91. E. C. Huang, T. Wachs, J.J. Conboy, J.D. Henion, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 713A
92. G.N. Mukherjee, A. Das, *Proc. Indian. Acad. Sci (Chem. Sci)*, **114** (2002), 163
93. M. Bishop, G. S. Bott., A., J. Barron, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3100
94. S. Chapelle, J. F. Stella, J. F. Verchere., *Tetrahedron*, **44**(1988), 4469
95. M. Niculescu, R. Dumitru, **A. Magda**, G. Bandur, E ȘiȘu, *Revista de Chimie*, **58** (2007), 932
96. N. Geffen, R. Semiat, M. Eisen, Y. Balasz, I. Katz, C. G. Dosoretz, *J. Membr. Sci.*, **286** (2006) 45
97. P. P. Power, W. G. Woods, *Plant Soil*, **193** (1997)1
98. S. Sarp, S. Lee, X. Ren, E. Lee, K. Chon, S. H. Choi, S. Kim, J. Cho, *Desalination*, **223** (2008), 23
99. M. O Simonnot, C. Castell, M. Nicola, C. Rosin, M. Sardin, H Jauffret, *Wat. Res.*, 34 (2000) 109
100. P. Meyers, D. Wilcox, M. Montalvo, S. Walsh, *Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, 2000
101. E.S. Hojko, G.N. Cononova, E.S. Andreeva, V.I Csenzenko, *Iz VUZ Him. I him. Tehn.***21** (1978) 103
102. M.E Pozin, *Tehnologia minralinîh solei*, vol.I, Izd. Himia, Leningrad, 1970, 311
103. E. S. Hojko, G. N. Cononova, E. S. Andreeva, V. I.Csenzenko, *Iz VUZ Him. I him. Tehn.* **21** (1978) 1768
104. E.M. Svart, *Bor I evo soedinenia*, Izd.Zinatne, Riga, 1966
105. N. Taylan, H. Gürbüz, A.N. Bulutcu, *Ultrason. Sonochem.*, **14** (2007) 633
106. J. Polendo-Loredo, U. S. Patent 4756894, (1988)

107. I. G. Socio, G. N. Cononova, A. A. Perebeinos, *J. pricl. him.*, **55** (1982) 89
108. Vakhlu, Vijay et. al., *Chem. Age India*, **29** (1978) 739
109. Roskill, *The Economics of Boron*, ninth Edition, London, 1999
110. S. H. Kang, Y. W. Rhee, C. S. Lee, B. J. Lee, S. Hudson, T. S. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13** (2007) 453
111. M. del Mar de la Fuente Garcia-Soto, E. Muñoz Camacho, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **23** (2005) 741
112. T. Kwon, H. Makoto, S. Sakuma, T. Hano, T. Yamagashi, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **23** (2005) 391
113. M. Karakaplan, S Tural, B. Tural, Y. Turgut, H. Hosgoren, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **22** (2004) 897
114. M. Karakaplan, S. Tural, M. Sunkur, H. Hosgoren, *Sep. Sci. Technol.*, **38** (2003) 1721
115. B. Tural, B. Tural, H. Hosgoren, *Turk. J. Chem.*, **31** (2007) 163
116. M. Matsumoto, K. Kondo, M. Hirata, S. Kokubu, T. Hano, T. Takada, *Sep. Sci. Technol.*, **32** (1997) 983
117. T. Kwon, M. Hirata, T. Hano, T. Yamagishi, *Sep. Sci. Technol.*, **40** (2005) 1415
118. I. Wilkomirsky, US Patent 5676916 (1997)
119. P. Bertocci, P. Mazzinghi, US Patent 5084260 (1992)
120. Patent polonez, 167573 (1977)
121. H. Hellwig, P. Becker, S. Ahrweiler, L. Bohaty, *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 1151
122. I. L. Martinic, *Him. Prom.*, **5** (1979) 280
123. A. Biyikoglu, E. Yeksan, *International J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 7103
124. Patent austriac, 1936/74 (1978)
125. M. Yeşilyurt, *Chemi. Eng. Process.*, **43** (2004) 1189
126. C. Giacobozzo, S. Menchetti, F. Scordari, *Am. Mineral.*, **58** (1973) 523
127. D. R. Powell, D. F. Gaines, P. J. Zerella, R. A. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **47** (1991) 2279
128. U. C. Gupta, *Boron and its role in crop production*, CRC Press, 1993
129. Ch. Ruoyu, L. Jun, X. Shuping, G. Shiyang, *Thermochim. Acta*, **306** (1997) 1

130. J. Polendo-Loredo, US Patent 4756745, (1988)
131. Z. Karagölge, M. Alkan, B. Dönmez, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **35** (2002) 217
132. M. Delfini, M. Ferrini, A. Manni, P. Massacciand, L. Piga, *Miner.Eng.* **16** (2003) 45
133. W. G. Woods, *Environ. Health Perspect.*, **102** (1994) 5
134. R. Boncukcuoglu, M. Kocakerim, E. Y. T. Kocadagistan, *Resour., Conserv. Recycl.*, **37** (2003) 147
135. M. Özdemir, I. Kipçak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** (2003) 5256
136. M. Toyohara, T. Sato, T. Noda, N. Suzuki, Y. Takamatsu, US. Patent 6448461 (2002)
137. I. G. Grishaev, V.A. Grinovich, *Chem. Pet. Eng.*, **43** (2007) 312
138. Yu. I. Kipriyanov, B. G. Zotov, V. A. Zaitsev, *Chem. Pet. Eng.*, **12** (1976) 16
139. G. R. Maxwell, *Synthetic Nitrogen Products. A practical Guide to the Products and Processes*, Springer US, 2005, 185
140. E. Davidson, US Patent, 4017588 (1975)
141. S. Liidakis, G. Katsigiannis, T. Lymperopoulou, *Thermochim. Acta*, **453** (2007) 136
142. A. Abdel-Kader, A. A. Ammar, S. I. Saleh, *Thermochim. Acta*, **176** (1991) 293
143. C. Muntean, *Teză de doctorat*, Timișoara, 2003
144. T. Flora, M. Menyhart, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **69** (1971) 301
145. L. Erdey, S. Gál, G. Liptay, *Talanta*, **11** (1964) 913
146. S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel, F. Poutch, *Polymer Degradation and Stability*, **88** (2005) 106
147. J. Pérez, E. Pérez, B. del Vas, L. Garcia, J. L. Serrano, *Thermochim. Acta*, **443** (2006) 231
148. R. Radoveț, A. Iovi, M. Ștefănescu, R. Pode, P. Negrea, C. Iovi, *Chem. Bull., "Politehnica" Univ. Timișoara* **45** (2000) 67
149. J. J. Mortvedt, *Nutr. Cycling Agroecosyst.*, **38** (1994) 1385
150. J. J. Mortvedt, *Micronutrient Fertilizer Technology*, Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1991

151. L. I. Evdochina, N. I Novicova, N. V., Trutneva, A. V. Cononov, *Him.prom.*, **12** (1983) 728
152. K. A. Keeling, , *Soil and Applied Boron*, Cooperative Extension of Publications, Rm. 170, 630 w, Wisconsin University, 1999
153. E. E. Sanchez, T. L. Righetti, *Hort Science*, **40** (2005) 2115
154. K. B. Simoglou, D. Dordas, *Crop Protection*, **25** (2006) 657
155. A. Asad, F. P. C. Blamey, D.G., Edwards, *Ann. Botany*, **92** (2003) 565
156. E.J Hanson, *Hort Sci.*, **26** (1991) 271
157. P. H. Brown, H. Hu, *Ann. Botany*, **77** (1996) 497
158. Sutton, T. et al., *Science.*, **318** (2007) 1446
159. E. Făgădar-Cosma, M. Laichici, M. Mercea, Gh. Fagadar-Cosma, **A. Magda**, *Zilele Academice Timișene*, mai 2003, CD-Book, ISBN 97399452-9-5
160. E. Făgădar-Cosma, **A. Magda**, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara* **51** (2006) 9
161. SR 11411: *Complex Chemical Fertilizers. Phosphorus Content Determination. Spectrophotometric method* (1998)
162. Die Untersuchung von Wasser, E. Merck, Darmstadt, 4.
163. L. Martony, A. Nimară, I. Eremia, T. Simionescu, *Rev. Chimie*, **36** (1985) 57
164. Z. Borlan, C. Hera, , *Metode de apreciere a stării de fertilitate în vederea folosirii raționale a îngrășămintelor*, Ed. Ceres, București, 1973, 280
165. **A. Magda**, V. Pode, V. M. Niculescu, C. Muntean, G. Bandur, A. Iovi, *Rev. Chim.* **59** (2008), 1340
166. M. Pârlea, **A. Magda**, *Analele Universității "Aurel Vlaicu" Arad*, 2004, p.164
167. M. Pârlea, **A. Magda**, *Analele Universității "Aurel Vlaicu" Arad*, 2004, p.169
168. A. Iovi, C. Iovi, *Tehnologii Ecologice. Chimia și Tehnologia Fosfaților Tehnici*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2004, 63
169. A. Berbecea, *Teză doctorat*, 2006
170. M. Pârlea, **A. Magda**, *Proceedings of the International Conference "Agricultural and Food Sciences, Processes and Technologies"*, Sibiu, Section Chemistry, 2, 12-13 May, 2005, p.100

171. A. M. Gadalla, M. F. Abadir, M. Y., Kasem, F. T. J. Salem, *AI ChE*, **30** (1984) 50
172. O. Egyed, Semon., *J. Therm. Anal.*, **16** (1979) 307
173. F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, *Korean J. Chem. Eng.*, **23** (2006) p736
174. Q. Wang, J. Li, J. E. Winandy, *Wood Sci. Technol.*, **38** (2004) 365
175. **A. Magda**, C. Muntean, A. Iovi, M. Jurca, L. Lupa, M. Simon, V. Pode, *Rev. Chim.* **60** (2009) 226
176. P. Melnikov, A. L. Guirardi, M. A. C. Secco, E. Nogueira de Aguiar, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94** (2008) 163
177. H.J. de Jager, L. C. Prinsloo, *Thermochim. Acta*, **376** (2001) 187
178. F. Samy, S. Bourbigot, S. Duquense, R. Delobel, *Thermochim. Acta*, **456** (2007) 134
179. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 30-0199.
180. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 29-0111
181. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 37-1479
182. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 76-0745
183. R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mat.* **10** (1998) 2930
184. R. Kniep, G. Götzl, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angew. Chem.* **106** (1994) 791
185. R. Kniep, H. G. Will, I. Boy, C. Röhr, *Angew. Chem.*, **109** (1997) 1052
186. S. Mihailenko, J. Zaidi, S. Kaliaguine, *J. Che. Soc., Faraday Trans.*, **94** (1998) 1613
187. J.R. van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, Interscience Publishers Ltd. London, 1958, .551
188. G. B. Moffat, H. L Goltz, *Can. J. Chem*, **43** (1965) 1680
189. A. Baykal, M. Kizilyalli, M. Toprak, R. Kniep, *Turk J Chem*, **25** (2001) 425
190. A. Baykal, M. Kizilyalli, R. Kniep, *Cryst. Res. Technol.*, **35** (2000) 247
191. P. Kmecl, P. Bukovec, *Acta Chim. Slov.*, **46** (1999) 161
192. Nimară, A., Iovi, A, Mateescu, C., Princz, E., Martony, L., *Rev. Chimie*, **44** (1993) 738
193. L. F. Ray, U. S. Patent 3655357 (1972)

- 
194. **Magda, A.**, Muntean, C., Negrea, P., Lupa, L, Bandur, G., Iovi, A., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara*, **52** (2007) 66
195. O. Sahin, *Turk. J.Chem.*, **26** (2002) 89
196. A. I. Sokolskii, T. V. Basova, S. A. Sokolskii, V. Yu. Prokofiev, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **77** (2004) 732
197. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 71-1536
198. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data, 34-0132
199. R. F. Silva, H. H. Berlinov, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **43** (2004) 259
200. H. Demir, Ö Şahin, M. S. İzgi, H. Fratoglu, *Thermochim. Acta* **445** (2006) 1
201. J. F. Ferraro, K. Krishnan, *Practical Fourier Infrared Spectroscopy*, Academic Press Inc., New York,. 1990, p. 203
202. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrell, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, John Wiley&Sons Inc., New York, 1995, p. 387



# CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
STUDII TEORETICE .....	8
CAPITOLUL 1. MACRO - ȘI MICROELEMENTE ÎN NUTRIȚIA PLANTELOR .....	9
1.1. Generalități .....	9
1.2. Importanța macroelementelor pentru plante.....	10
1.3. Importanța microelementelor pentru plante .....	11
CAPITOLUL 2. ROLUL ȘI IMPORTANȚA BORULUI ÎN NUTRIȚIA PLANTELOR .....	12
2.1. Aprovizionarea solurilor cu bor.....	12
2.2. Rolul borului în nutriția plantelor .....	13
2.2.1. Rolul fiziologic al borului.....	13
2.2.2. Absorbția și transportul borului în plante.....	15
2.2.3. Carența plantelor în bor .....	16
2.2.4. Toxicitatea borului pentru plante .....	18
CAPITOLUL 3. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU BOR .....	19
3.1. Eliminarea deficitului de bor .....	19
3.2. Compușii oxigenați ai borului .....	21
3.2.1. Caracteristici generale .....	21
3.2.1.1. Structura cristalină a boraților.....	21
3.2.1.2. Descompunerea termică a boraților.....	23
3.2.1.3. Soluțiile de acid boric și de borați.....	25
3.2.2. Acidul boric .....	26
3.2.2.1. Forme de acid boric. Structură.....	26
3.2.2.2. Proprietăți.....	28
3.2.2.3. Obținerea acidului boric.....	29
3.2.3. Tetraboratul de sodiu decahidratat (borax).....	33
3.2.3.1. Structură. Proprietăți.....	33
3.2.3.2. Metode de obținere .....	34
3.2.4. Tetraboratul de sodiu pentahidratat.....	37
3.2.4.1. Structură.....	37
3.2.4.2. Proprietăți.....	37
3.2.5. Tetraboratul de sodiu anhidru .....	38
3.2.5.1. Proprietăți.....	38
3.2.5.2. Metode de obținere .....	38
3.2.6. Octaboratul de disodiu tetrahidrat.....	38
3.3. Prelucrarea minereurilor cu bor în îngrășăminte .....	39
3.3.1. Datolitul.....	39
3.3.2. Ulexitul .....	39
3.3.3. Colemanitul.....	40
3.3.4. Borosuperfosfatul simplu .....	40
3.3.5. Borosuperfosfatul concentrat.....	41
3.3.6. Îngrășăminte sinterizate cu bor .....	41
3.3.7. Deșeuri cu conținut în bor .....	41

CAPITOLUL 4. ÎNGRĂȘĂMINTE DE BAZĂ CU BOR.....	42
4.1. Generalități .....	42
4.2. Ortofosfații de amoniu .....	43
4.2.1. Proprietățile ortofosfaților de amoniu .....	43
4.2.2. Obținerea ortofosfaților de amoniu .....	44
4.2.3. Obținerea ortofosfaților cu bor.....	45
4.3. Eficiența îngrășămintelor cu bor.....	46
4.4. Aplicarea îngrășămintelor cu bor.....	46
4.4.1. Aplicarea la sol .....	47
4.4.2. Aplicarea foliară.....	47
CERCETĂRI EXPERIMENTALE.....	49
CAPITOLUL 5. MOTIVAȚIA, SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI .....	50
5.1. Motivația tezei .....	50
5.2. Scopul și obiectivele tezei .....	50
CAPITOLUL 6. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL FOSFAȚILOR DE AMONIU CU BOR ADĂUGAT SUB FORMĂ DE ACID BORIC.....	52
6.1. Materiale, mod de lucru, metode investigație .....	52
6.1.1. Materiale .....	52
6.1.2. Modul de lucru .....	52
6.1.3. Metode de investigație.....	53
6.2. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaosul acidului boric la diferite rapoarte molare $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ale masei de reacție.....	55
6.2.1. Studii asupra procesului de neutralizare.....	55
6.2.2. Caracterizarea fosfaților de amoniu cu bor.....	64
6.2.2.1. Studii asupra compoziției chimice .....	64
6.2.2.2. Analiza termică .....	65
6.2.3. Concluzii.....	73
6.3. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaos de cantități variabile de acid boric la același raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ al masei de reacție.....	74
6.3.1. Studii asupra procesului de neutralizare.....	75
6.3.2. Caracterizarea produșilor solizi .....	82
6.3.2.1. Studii asupra compoziției chimice .....	82
6.3.2.2. Analiza termică .....	83
6.3.2.3. Studii prin difracție de radiații X.....	94
6.3.2.4. Analiza spectrofotometrică în infraroșu .....	100
6.3.2.5. Studii prin microscopie electronică.....	102
6.3.3. Concluzii.....	103
CAPITOLUL 7.	
STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL FOSFAȚILOR DE AMONIU CU BOR ADĂUGAT SUB FORMĂ DE TETRABORAT DE SODIU PENTAHIDRATAT.....	106
7.1. Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor de tipul fosfaților de amoniu cu bor prin adaosul tetraboratului de sodiu la diferite rapoarte molare $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ ale masei de reacție.....	106

7.1.1. Studii asupra procesului de neutralizare.....	106
7.1.2. Caracterizarea produşilor solizi .....	116
7.1.2.1. Studii asupra compoziţiei chimice .....	116
7.1.2.2. Analiza termică .....	116
7.1.3. Concluzii.....	124
7.2. Studii asupra procesului de obţinere a îngrăşămintelor de tipul fosfaţilor de amoniu cu bor prin adaos de cantităţi variabile de tetraborat de sodiu pentahidratat la acelaşi raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ al masei de reacţie.....	126
7.2.1. Studii asupra procesului de neutralizare.....	127
7.2.2. Caracterizarea produşilor solizi .....	134
7.2.2.1. Studii asupra compoziţiei chimice .....	134
7.2.2.2. Analiza termică .....	135
7.2.2.3. Studii prin difractometrie de radiaţii X.....	145
7.2.2.4. Analiza spectrofotometrică în infraroşu .....	149
7.2.2.5. Studii prin microscopie electronică.....	152
7.2.3. Concluzii.....	153
<b>CAPITOLUL 8. STUDII ASUPRA PRODUŞILOR REZULTAŢI PRIN CALCINAREA FOSFAŢILOR DE AMONIU CU BOR.....</b>	<b>156</b>
8.1. Studii asupra produşilor rezultaţi prin calcinarea la $500^\circ\text{C}$ a fosfaţilor de amoniu cu bor, introdus sub formă de acid boric .....	157
8.1.1. Analiza prin difracţie de radiaţii X.....	158
8.1.2. Analiza spectrofotometrică în infraroşu .....	159
8.1.3. Studii prin microscopie electronică.....	160
8.2. Studii asupra produşilor rezultaţi prin calcinarea la $500^\circ\text{C}$ a fosfaţilor de amoniu cu bor, introdus sub formă de tetraborat de sodiu pentahidratat.....	162
8.2.1. Analiza prin difracţie de radiaţii X.....	163
8.2.2. Analiza prin spectrofotometrie în infraroşu.....	164
8.2.3. Studii prin microscopie electronică.....	165
8.3. Concluzii .....	167
<b>CAPITOLUL 9. CONCLUZII FINALE ŞI CONTRIBUŢII ORIGINALE.....</b>	<b>169</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>178</b>





