

CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE VALORIFICARE A IONILOR METALICI PROVENIȚI DIN DEȘEURI ALE INDUSTRIEI GALVANICE SUB FORMĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE

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

Ing. Claudia-Mona Morgovan

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.dr.ing. Aurel Iovi
Prof.dr.ing. Adrian Chiriac
Prof.dr.ing. Vasile Iovan
Prof.dr.ing. Petru Negrea

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA
"POLITEHNICA" TIMIȘOARA



00217303

.2009

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ
Nr. volum _____ 661. 284
Dulap _____ Lit. _____

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

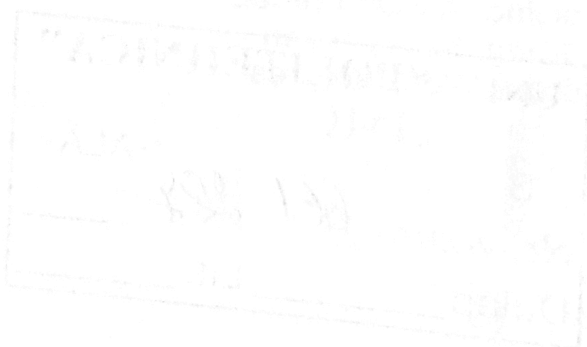
- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Inginerie Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civică | 11. Știința și Ingineria Materialelor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

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

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

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

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



Cuvânt înainte

Tema luată în studiu este de mare actualitate teoretică și practică. Teza de față vizează probleme legate de chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente, respectiv obținerea și caracterizarea unor fosfați de metal-amoniu, folosind ca sursă de microelemente deșeuri provenite din industria galvanică, respectiv soluții și nămoluri reziduale.

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

În alegerea sursei de microelemente trebuie să se țină seama de doi factori: natural și economic, respectiv de disponibilitatea și costul sursei respective. Având în vedere acest lucru, nu este recomandabilă utilizarea sărurilor ca sursă de microelemente, fiind preferabilă folosirea unor deșeuri industriale (solide, soluții, ape reziduale etc.). Recuperarea și valorificarea acestor deșeuri prezintă efecte benefice, atât economice, cât și de protecție a mediului înconjurător.

Teza de față are ca obiectiv prezentarea rezultatelor cercetării științifice în vederea elaborării de procese chimice nepoluante, de valorificare a ionilor metalici proveniți din deșeuri ale industriei galvanice, sub formă de îngrășămintele cu microelemente, respectiv protecția mediului în scopul păstrării echilibrului ecologic.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului științific prof. dr. ing. Aurel Iovi, pentru competența cu care m-a îndrumat pe parcursul anilor de cercetări și în perioada redactării tezei.

Multe mulțumiri familiei mele și tuturor celor care m-au susținut și încurajat pe toată durata realizării acestei teze.

Timișoara, septembrie 2009

Ing. Claudia-Mona Morgovan

Morgovan, Claudia-Mona

Contribuții la studiul proceselor de valorificare a ionilor metalici proveniți din deșeuri ale industriei galvanice sub formă de îngrășăminte cu microelemente

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 27, Editura Politehnica, 2009, 158 pagini, 67 figuri, 33 tabele

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-966-1

Cuvinte cheie:

Îngrășăminte cu microelemente, fosfați de metal-amoniu, spectrometrie F-TIR, difracție RX, microscopie electronică de baleiaj

Rezumat:

Lucrarea redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la sinteza și caracterizarea unor îngrășăminte cu microelemente, de tipul fosfaților de metal-amoniu. S-au stabilit condițiile optime ale proceselor de obținere a fosfaților de metal-amoniu în vederea formării unor produși ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor microelementelor și s-a propus procesul tehnologic ecologic de obținere a fosfaților de metal-amoniu.

CUPRINS

INTRODUCERE	9
PARTEA I: ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE	10
CAP. I. IMPORTANȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE	10
1.1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente	11
1.2. Rolul microelementelor în metabolismul plantelor	11
1.2.1. Fierul	12
1.2.2. Cuprul	12
1.2.3. Zincul	13
1.2.4. Borul	13
1.2.5. Cobaltul	13
1.2.6. Manganul	14
1.2.7. Molibdenul	14
CAP. II. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE	15
2.1. Îngrășămintele primare cu cupru	15
2.1.1. Azotatul de cupru	15
2.1.2. Carbonatul de cupru	16
2.1.3. Clorurile de cupru	18
2.1.4. Sulfatul de cupru	20
2.1.5. Fosfații de cupru	25
2.2. Îngrășămintele primare cu fier	26
2.2.1. Azotații de fier	26
2.2.2. Carbonatul de fier	27
2.2.3. Clorurile de fier	27
2.2.4. Sulfatii de fier	29
2.2.5. Fosfații de fier	32
2.3. Îngrășămintele primare cu zinc	34
2.3.1. Azotatul de zinc	34
2.3.2. Carbonatul de zinc	34

2.3.3. Clorurile de zinc.....	35
2.3.4. Sulfatul de zinc.....	37
2.1.5. Fosfații de zinc.....	40
CAP. III. VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE PENTRU OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE.....	42
3.1. Azotat de amoniu cu microelemente.....	42
3.2. Superfosfat cu microelemente.....	43
3.3. Fosfați de amoniu cu microelemente.....	44
3.4. Nitrofosfați cu microelemente.....	45
3.5. Îngrășăminte mixte cu microelemente.....	46
PARTEA A II-A: CERCETĂRI EXPERIMENTALE.....	47
CAP. IV. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE CUPRU-AMONIU.....	47
4.1. Generalități.....	47
4.2. Modul de lucru.....	47
4.3. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție.....	49
4.3.1. pH-ul masei de reacție.....	49
4.3.2. Gradul de separare a cuprului din soluție.....	52
4.3.3. Concluzii.....	57
4.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	57
4.5. Studii de difracție RX.....	58
4.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	59
4.7. Studii spectroscopice FT-IR.....	61
4.8. Studii SEM.....	62
4.9. Concluzii.....	64
CAP. V. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE FIER(II)-AMONIU.....	66
5.1. Generalități.....	66
5.2. Modul de lucru.....	66
5.3. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție.....	68
5.3.1. pH-ul masei de reacție.....	68
5.3.2. Gradul de separare a fierului din soluție.....	71
5.3.3. Concluzii.....	76
5.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	76

5.5. Studii de difracție RX.....	77
5.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	78
5.7. Studii spectroscopice FT-IR.....	80
5.8. Studii SEM.....	81
5.9. Concluzii.....	84
CAP. VI. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFAȚILOR DE CUPRU ȘI FIER(II)-AMONIU DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE CUPRU ȘI FIER.....	86
6.1. Generalități.....	86
6.2. Modul de lucru.....	86
6.3. Studii asupra procesului de separare a cuprului și fierului din soluție.....	88
6.3.1. pH-ul masei de reacție.....	88
6.3.2. Gradul de separare a cuprului și fierului din soluție.....	89
6.3.3. Concluzii.....	94
6.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	94
6.5. Studii de difracție RX.....	96
6.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	97
6.7. Studii spectroscopice FT-IR.....	98
6.8. Studii SEM.....	100
6.9. Concluzii.....	103
CAP. VII. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU DIN NĂMOLURI REZIDUALE CU CONȚINUT DE ZINC.....	104
7.1. Generalități.....	104
7.2. Modul de lucru.....	104
7.3. Studii asupra deșeurilor de zinc.....	106
7.3.1. Compoziția.....	106
7.3.2. Dizolvarea.....	106
7.4. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	107
7.4.1. pH-ul masei de reacție.....	107
7.4.2. Gradul de separare a zincului din soluție.....	109
7.4.3. Concluzii.....	114
7.5. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	114
7.6. Studii de difracție RX.....	116

7.7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	117
7.8. Studii spectroscopice FT-IR.....	118
7.9. Studii SEM.....	119
7.10. Concluzii.....	122
CAP. VIII. STUDII FITOBIOLOGICE PRIVIND INFLUENȚA FOSFAȚILOR DE METAL-AMONIU ASUPRA GERMINĂRII LA TRITICUM AESTIVUM.....	124
8.1. Considerații teoretice.....	124
8.1.1. Material și metodă.....	124
8.2. Influența soluțiilor de fosfați de metal-amoniu asupra germinării semințelor de <i>Triticum aestivum</i> L.....	125
8.2.1. Aspecte morfologice privind influența soluțiilor testate asupra germinării cariopselor de <i>Triticum aestivum</i> L.....	125
8.2.2. Determinarea factorului de inhibiție I%.....	126
8.3. Modificări citologice sub influența soluțiilor de fosfați de metal-amoniu. Influența asupra diviziunii celulare mitotice.....	132
8.3.1. Considerații teoretice.....	132
8.3.2. Material și metodă.....	132
8.3.3. Efectuarea determinărilor.....	133
8.3.4. Rezultate și interpretări.....	134
8.3.5. Concluzii.....	135
8.4. Modificarea cantitativă de acizi nucleici la <i>Triticum aestivum</i> L.....	136
8.4.1. Material și metodă.....	136
8.4.2. Rezultate și interpretări.....	137
8.4.3. Concluzii.....	140
CAP. IX. PROCESUL TEHNOLOGIC.....	141
CAP. X. CONCLUZII.....	144
BIBLIOGRAFIE.....	148

INTRODUCERE

Una din problemele majore ale omenirii o constituie asigurarea necesarului de hrană, problemă care nu este pe deplin rezolvată, deoarece populația globului este în continuă creștere. Totuși, cercetările efectuate în ultimele decenii au oferit și continuă să ofere soluții noi și eficiente în rezolvarea acestei probleme.

O metodă care și-a dovedit eficacitatea o constituie utilizarea îngrășămintelor chimice în cultura plantelor, în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Sectorul agricol solicită în special sortimente de îngrășăminte concentrate și complexe, solide și lichide, respectiv îngrășăminte cu microelemente. Aceste îngrășăminte furnizează plantelor substanțele nutritive necesare, care sunt insuficiente sau lipsesc din sol.

Prin microelemente se înțeleg elementele chimice care sunt preluate din sol de către plante, în cantități foarte mici, astfel încât conținutul lor în plante să nu depășească 0,01 % în substanță uscată. Aceste microelemente sunt: borul, clorul, cobaltul, cuprul, fierul, manganul, molibdenul și zincul.

Datorită impactului cu activitățile umane, mai ales în zonele industrializate, se exercită o puternică presiune asupra ecosistemului agricol, ca urmare a creșterii conținutului în sol în unele deșeuri, fiind astfel perturbat echilibrul natural.

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

În alegerea sursei de microelemente trebuie să se țină seama de doi factori: natural și economic, respectiv de disponibilitatea și costul sursei respective. Având în vedere acest lucru, nu este recomandabilă utilizarea sărurilor ca sursă de microelemente, fiind preferabilă folosirea unor deșeuri industriale (solide, soluții, ape reziduale etc.). Recuperarea și valorificarea acestor deșeuri prezintă efecte benefice, atât economice, cât și de protecție a mediului înconjurător.

Ținând seama de acest aspect, în lucrarea de față s-au studiat procesele de obținere a îngrășămintelor cu microelemente prin valorificarea unor deșeuri (soluții și nămoluri reziduale) provenite din industria galvanică.

PARTEA I

ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE

CAPITOLUL I

IMPORTANȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE

În compoziția plantelor intră un număr de 50-60 elemente chimice. Se consideră ca fiind de primă necesitate pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor un număr de 17 elemente chimice: C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Co, Mn, B, Cu, Zn, Mo și Cl [1-5].

Ultimele 14 elemente nutritive se împart în:

- macroelemente primare: N, P, K;
- macroelemente secundare: Ca, Mg, S;
- microelemente: Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl.

Plantele asimilează apa și substanțele minerale din sol, iar oxigenul și carbonul le preiau din aer, prin fotosinteză. Substanțele minerale nutritive favorizează creșterea și dezvoltarea plantelor, astfel că ele trebuie să se găsească în sol într-o formă ușor asimilabilă. Dacă aceste substanțe lipsesc sau sunt în cantități insuficiente, creșterea și dezvoltarea plantelor va fi influențată în mod negativ. În aceste situații, se impune completarea cu îngrășăminte de bază și îngrășăminte cu microelemente [6, 7].

Conținutul de microelemente în plante nu depășește 0,01%, raportat la substanța uscată [3].

1.1 CLASIFICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE

Îngrășămintele cu microelemente se pot clasifica în funcție de mai multe criterii, dar, în principal, se împart în două mari categorii :

- *îngrășăminte primare cu microelemente*, sau produse ce conțin doar microelemente și
- *îngrășăminte de bază cu microelemente*, sau produse ce conțin microelemente și elementele nutritive de bază (N, P, K).

Îngrășămintele primare cu microelemente, în funcție de numărul microelementelor conținute, se împart în:

- *îngrășăminte cu un singur microelement și*
- *îngrășăminte cu mai multe microelemente sau polimicroelemente.*

Îngrășămintele primare cu un singur microelement pot fi: săruri (sulfati, cloruri, carbonați, molibdați, borați, chelați organici), oxizi, săruri cu macroelemente (azotați, fosfați, fosfați complecși de metal-amoniu, polifosfați), minereuri, deșeuri industriale [8-10].

Îngrășămintele primare cu polimicroelemente pot fi: amestecuri de săruri, oxizi, de săruri și oxizi, minereuri, deșeuri și zguri industriale, frite.

Îngrășămintele primare cu microelemente, din punct de vedere al solubilității, pot fi: ușor solubile (săruri, combinații complexe), parțial solubile (fosfați complecși) și greu solubile (frite, zguri) [11, 12].

Îngrășămintele de bază simple și compexe, solide și lichide, pot conține un singur microelement sau mai multe microelemente.

1.2. ROLUL MICROELEMENTELOR ÎN METABOLISMUL PLANTELOR

Microelementele au un rol foarte important în creșterea și dezvoltarea plantelor. Ele contribuie la obținerea unor recolte superioare cantitativ și calitativ și protejează plantele și animalele de o serie de boli. Microelementele sunt necesare în cazul asigurării plantelor cu elementele de bază (N, P, K), deoarece îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor de către plante [13, 14].

Eficiența microelementelor se datorează rolului pe care acestea îl au în procesele de antagonism al ionilor, de oxido-reducere și biocatalitice și faptului că sunt constituenții unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Această eficiență este mult mai mare dacă microelementele sunt legate chimic de

macroelemente. Lipsa microelementelor în regimul nutritiv al plantelor provoacă o serie de deranjamente fiziologice și chiar boli.

1.2.1. Fierul

Plantele asimilează fierul sub formă de Fe^{2+} , fiind conținut de acestea în proporție de 0,01-0,5%. Fierul este activator al unor enzime ca: aldolaza, arginaza, dipeptidaza și intră în alcătuirea catalazei și în molecula porfirinei. Are rol în formarea precursorilor clorofilei: ferredoxina, peroxidaza, citocromul a, b, c, succinic-dehidrogenaza. Totodată, fierul are rol activ în metabolismul acizilor nucleici, în respirație, în procesele de oxido-reducere și fixarea simbiotică a azotului molecular.

Insuficiența fierului se manifestă prin încetinirea creșterii plantelor și prin cloroza frunzelor, iar excesul de fier duce la apariția bolii „petelor cafenii”. Doza necesară de fier este de 0,5-1 kg/ha [10, 15].

1.2.2. Cuprul

Plantele asimilează cuprul sub formă de Cu^{2+} . Cuprul este component al unor enzime ca: ascorbicoxidaza, citocromoxidaza, diaminoxidaza, lactaza, polifenoloxidaza și activează aldolaza și oxidaza. Împreună cu fierul, molibdenul și cobaltul participă la procesele de fixare biochimică a azotului molecular. Mărește rezistența plantelor la secetă și la bolile provocate de ciuperci și, împreună cu manganul, zincul și magneziul, mărește rezistența plantelor la ger. Cuprul participă la procesele de oxido-reducere, de respirație, la sinteza clorofilei și la fructificare [8].

Insuficiența cuprului determină o întârziere a creșterii plantelor și o scădere deosebită a fructificării. Doza necesară de cupru este de 4-10 kg/ha, la 3-5 ani.

1.2.3. Zincul

Plantele asimilează zincul sub formă de Zn^{2+} . Zincul este un component al unor enzime cu rol în respirație: aldolaza, carbohidraza, dehidrogenaza și un activator al altor enzime: enolaza, dipeptidaza, polipeptidaza. Are un rol important în activarea sintezei triptofanului și în sinteza aminoacizilor, amidonului, ARN-ului și proteinelor.

Participă la procesele de oxido-reducere și mărește rezistența plantelor la secetă și ger, fiind esențial în formarea auxinilor și în producția normală a triptofanului.

Insuficiența zincului împiedică procesele de creștere și fructificare a plantelor. Carența apare mai ales când pH-ul solului este mai mic de 6. Doza de zinc necesară este de 0,5-2 kg/ha [2, 4].

1.2.4. Borul

Borul este asimilat de către plante ca ion H_2BO_3^- sau $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Participă la procesele de respirație, intervine în metabolismul hidraților de carbon, stimulează activitatea unor enzime ca: dehidrogenaza, zaharaza, pectaza, tirozinaza. Este implicat în sinteza acizilor nucleici, a proteinelor și lipidelor. Borul micșorează toxicitatea unor elemente (Cu) și favorizează o asimilare mai bună a calciului. Favorizează procesul de formare a semințelor.

Lipsa sau insuficiența borului provoacă cloroza, răsucirea frunzelor, îngălbenirea organelor vegetative, oprește procesele de creștere și dezvoltare și scade rezistența plantelor la boli. Doza necesară de bor este de 0,25-1,25 kg/ha [2, 4].

1.2.5. Cobaltul

Plantele asimilează cobaltul sub formă de Co^{2+} . Cobaltul activează unele enzime ca: enolaza și ribonucleaza. Mărește intensitatea fotosintezei și conținutul în amidon, fiind totodată un component al vitaminei B_{12} .

Lipsa cobaltului din hrana animalelor provoacă anemie și tulburări ale metabolismului general [2].

1.2.6. Manganul

Plantele asimilează manganul sub formă de Mn^{2+} . Este un component al unor enzime cu rol în respirație și un activator al unor enzime oxido-reducătoare: arginaza, decarboxilaza, enolaza, hidrolaza, peptidaza, fosfotrasferaza, fosfomutaza. Împreună cu alte microelemente (Cu, Fe, Zn), activează procesul de formare a clorofilei. Manganul mărește rezistența plantelor la secetă și contribuie la creșterea conținutului în acid ascorbic [2, 4].

Insuficiența manganului împiedică dezvoltarea plantelor, în special a sistemului reticular. Doza necesară de mangan este de 6 kg/ha.

1.2.7. Molibdenul

Plantele asimilează molibdenul sub formă de MoO_4^{2-} . Molibdenul este component al unor enzime ca: aldehidoxidaza, xantinoxidaza, nitrogenaza, nitratreductaza. Intensifică activitatea enzimelor din grupa dehidrogenazei. Joacă un rol important în fixarea azotului molecular de către plantele leguminoase [2, 5].

Insuficiența molibdenului duce la cloroza frunzelor, determină o fructificare scăzută, precum și o reducere a capacității de fixare a azotului molecular. Doza necesară de molibden este de 0,1-0,8 kg/ha.

CAPITOLUL II

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE

2.1. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU CUPRU

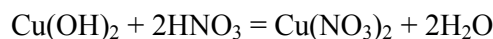
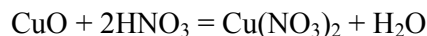
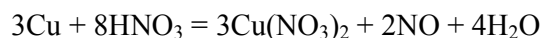
2.1.1. Azotatul de cupru

Azotatul de cupru se prezintă sub formă anhidră și de cristalohidrați: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $n = 0, 3, 6$ și 9 . Azotatul de cupru anhidru se prezintă sub formă de cristale fine albe, care în contact cu aerul se hidratează cu multă ușurință. Prin încălzire, la temperaturi între 80°C și 185°C , se transformă în azotat bazic $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. La temperaturi mai mari, trece în oxid cupric și cupros, iar în final în oxid cupros [2, 16-18].

Trihidratul $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formează cristale aciculare de culoare albastru închis, este deliquescent, foarte solubil în apă, în alcool și acid azotic diluat. Hexahidratul $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formează cristale în formă de tablete albastre, stabile până la 26°C . Este foarte solubil în apă, alcool, acid azotic diluat și deliquescent în aer umed [19-22].

Nonahidratul $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ este stabil la temperaturi sub -20°C , este de culoare albăstruie, în aer uscat pierde apa, iar în aer umed este deliquescent. Din soluția de azotat și hidroxid cristalizează azotatul bazic $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, care este de culoare verde, se prezintă sub formă de pulbere sau cristalizat în lamele. Este insolubil în apă, solubil în acizi diluați și stabil până la 327°C . Cu amoniacul, azotatul de cupru formează o sare complexă $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ în formă de cristale ortorombice albastre.

Azotatul de cupru se obține prin acțiunea acidului azotic diluat asupra cuprului sau prin dizolvarea în acid azotic diluat a oxidului, hidroxidului sau carbonatului cupric. Producții solizi se obțin prin cristalizare din soluție:



O altă metodă de obținere a azotatului de cupru o constituie tratarea cuprului metalic cu o soluție de 40 - 65% HNO_3 sau cu o soluție de 65 - 75 g/l HNO_3 , în prezența oxigenului, la 80 - 90°C [23-26].

Azotatul de cupru se mai poate obține prin tratarea deșeurilor de cupru cu acid azotic și uree sau cu azotat de uree. Soluția obținută se concentrează și se supune cristalizării. Cristalele de azotat de cupru se separă, iar soluția mamă se recirculă în proces [27].

2.1.2. Carbonatul de cupru

Nu se cunoaște nici un carbonat de cupru monovalent. Carbonatul de cupru (II), CuCO_3 , nu se poate separa ca atare. El se prezintă sub forma a două săruri bazice: malahitul $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ și azuritul $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, care apar și în natură [28].

Malahitul formează cristale monoclinice de culoare verde închis, cu densitatea 4 g/cm³. El se prezintă și ca pulbere verde deschis. Este insolubil în apă și amoniac anhidru, ușor solubil în soluții apoase de bioxid de carbon. Este solubil în soluții de zahăr, de cianuri alcaline sau de săruri amoniacale. Se cunoaște de asemenea malahitul hidratat: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, sau $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Prin încălzire, la temperaturi mari, pierde bioxidul de carbon, iar la 310°C este complet transformat în oxid de cupru [29-33].

Azuritul formează cristale monoclinice de culoare albastră, cu densitatea 3,88 g/cm³ și se descompune prin încălzire până la 220°C. În soluție apoasă, la fierbere, se descompune lent cu eliminarea bioxidului de carbon. Se dizolvă în amoniac și în soluții de carbonat acid de sodiu. Din acestea se depune lent în formă de malahit [34].

Carbonații se obțin prin reacția sodei cu o soluție de sulfat de cupru. În funcție de condițiile procesului, se poate obține fie azuritul, fie malahitul. Prin electroliza

carbonaților alcalini cu anozii de cupru se obține carbonatul bazic de cupru. Acesta se poate obține și prin adăugarea unei soluții de sare de cupru la o soluție de carbonat sau bicarbonat alcalin, menținând pH-ul masei de reacție între 5 și 8. Carbonatul bazic de cupru se mai obține și prin adăugarea de sare de cupru (soluție sau soluție saturată) la soluția de carbonat alcalin în apă, sau apă și solvent organic (piridină, dioxan, dimetilsulfoxid), la temperatura de peste 45°C și la un pH = 7 – 7,5, realizat prin adaos de hidroxid de sodiu [35-38].

Azuritul $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ se formează prin încălzire în tub închis, sub 150°C, a unui amestec de CuSO_4 și CaCO_3 în soluție:

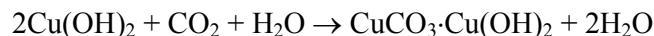


Azuritul se poate obține prin amestecarea soluției de azotat de cupru cu o suspensie de carbonat de calciu, în exces, la temperatura camerei și la $p_{\text{CO}_2} = 5-8$ atm.



Azuritul se mai obține și prin încălzirea carbonatului de calciu, la 200-250 °C, cu clorură cuprică sau sulfat.

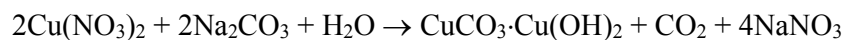
Malahitul $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ se poate obține pe cale industrială trecând un curent de CO_2 printr-o suspensie de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ în apă:



Se poate prepara și prin încălzire în tub închis, la temperaturi între 150-170 °C, a unei soluții de CuSO_4 și CaCO_3 :



Malahitul se obține și prin tratarea unei soluții de azotat de cupru cu o soluție de Na_2CO_3 sau K_2CO_3 , luată în raport stoechiometric:



Malahitul se poate obține și prin următoarele procedee: aducerea la fierbere a unei soluții de carbonat de amoniu ce conține oxid cupric; interacțiunea carbonatului de sodiu cu sulfatul de cupru, în soluție apoasă, urmată de încălzire la 200 °C; încălzirea carbonatului de calciu, la 200-250°C, cu clorură cuprică sau soluție de sulfat de cupru; tratarea soluției de sulfat de cupru cu carbonat de sodiu [38-43].

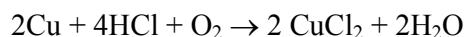
2.1.3. Clorurile de cupru

a. Clorura de cupru

Clorura cuprică se prezintă sub formă anhidră și de cristalohidrați $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, unde $n = 1, 2, 3$ și 4 . Monohidratul $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale galben-albastre. Dihidratul se prezintă sub formă de cristale ortorombice verzi, cu densitatea $2,51 \text{ g/cm}^3$. Clorura cuprică anhidră se prezintă ca pulbere cristalină monoclinică de culoare brună, cu densitatea $3,054 \text{ g/cm}^3$. Este foarte solubilă în apă și în solvenți organici: alcool, acetonă, piridină [44,45].

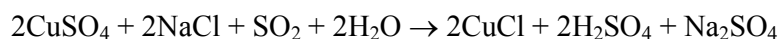
Clorura cuprică se poate obține prin dizolvarea oxidului sau carbonatului bazic de cupru în acid clorhidric sau prin acțiunea apei regale asupra cuprului metalic. Prin evaporarea soluției și răcire se separă cristalele de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Clorura cuprică se prepară prin dizolvarea cuprului în acid clorhidric, în prezența oxigenului:

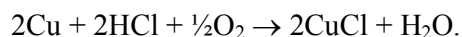


Clorura cuproasă se poate prepara prin reducerea clorurii cuprice cu agenți reducători (cupru fin divizat, clorură de staniu (II), acid sulfuros, hiposulfid de sodiu, hidroxilamină, zinc, aluminiu) [46-49].

Clorura cuproasă se obține prin reducerea cu SO_2 a unui amestec stoechiometric de CuSO_4 și NaCl , dizolvat în cantitate minimă de apă:



O metodă ieftină constă în încălzirea cuprului cu HCl concentrat, în prezența unui agent oxidant (aer, HNO_3 sau KClO_3):



b. Oxiclorigura de cupru

Oxiclorigura de cupru se prezintă sub următoarele forme: $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2, 3$ și 4); $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ și 6); $2\text{CuCl}_2 \cdot 7\text{CuO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ și 8); $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9$ și 12); $\text{CuCl}_2 \cdot 8\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cea mai mare importanță prezintă $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, cunoscută ca oxiclorigura de cupru de culoare albastru-verzuie, care

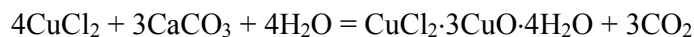
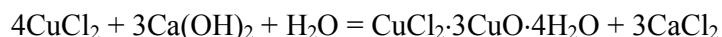
poate fi considerată ca un complex $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3\text{Cl}_2$. Ea este amorfă sau cristalină. Oxidul cupru amorf este o pudră ușoară, insolubilă în apă, însă se dizolvă ușor în acizii diluați. Se întâlnește în natură sub formă de cristale ortorombice, iar cea preparată este sub formă hexagonală [50-52].

Oxidul cupru poate fi obținut în stare amorfă, microcristalină sau macrocristalină. Oxidul cupru se poate obține prin: acțiunea oxidului sau hidroxidului asupra soluțiilor de clorură; fierberea soluțiilor diluate de clorură cuprică sau de clorură de cupru-amoniu; adăugarea la soluția fierbinte de clorură cuprică de diverși acetati alcalini solubili, sau tratarea soluției de acetat cupric cu cloruri alcaline; tratarea cu amoniac a unei soluții de sulfat de cupru și clorură de sodiu; descompunerea complexilor clorurii cuprice cu piridină [53-55].

Industrial, oxidul cupru se poate prepara prin oxidarea foilor de cupru cu aer, în prezența soluțiilor de acid clorhidric sau clorură de amoniu, respectiv soluții amoniacale de clorură de amoniu. Prin acțiunea aerului și oxidului cupros asupra soluției de clorură cuprică rezultă oxidul cupru.

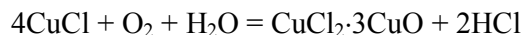
La tratarea soluției de sulfat de cupru cu sodă și adăugarea acidului clorhidric în cantitate corespunzătoare se obține o suspensie de oxidul cupru, care se filtrează și se spală. Prin tratarea soluției de sulfat de cupru cu hipoclorit și aducerea amestecului la fierbere, se obține oxidul cupru [56-59].

Oxidul cupru se obține prin tratarea soluției de clorură de cupru cu hidroxid sau carbonat de calciu:



Cristalele de oxidul cupru se pot obține prin încălzirea în tub închis a soluției concentrate de clorură de sodiu cu aminosulfat sau azotat bazic de cupru, sau încălzirea în tub închis a soluției de clorură de cupru cu carbonat de calciu sau de magneziu [60-62].

De asemenea, prin acțiunea oxidului de nichel sau de mercur proaspăt preparați, asupra soluțiilor de clorură de cupru, la 80-90 °C, se obține oxidul cupru. Prin trecerea soluției de clorură cuprică peste cupru și oxidare cu aer, se obține oxidul cupru:



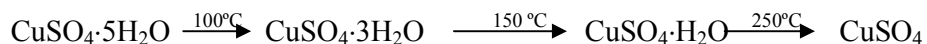
Electrolitul de la rafinarea cuprului (150 – 250 g/l sulfat de cupru, 140- 200 g/l acid sulfuric) se tratează cu cupru la 90 – 95 °C. Soluția, după neutralizare, se răcește la 45 –50 °C, se diluează cu apă la 60 – 80 %, se tratează din nou cu cupru și se adaugă clorură de sodiu. Prin soluția obținută se barbotează aer la 30 °C. Se obține oxiclaură de cupru cu randament ridicat (99,9 %) [63-66].

Soluția de 39 % CuCl₂ se amestecă cu o soluție de 5 % MgCl₂. La temperatura de 35 °C, sub agitare, se adaugă o soluție de 10 % NaOH. Precipitatul format se separă de soluția mamă [67].

2.1.4. Sulfatul de cupru

Sulfatul de cupru se prezintă sub formă anhidră sau de cristalohidrați: CuSO₄·nH₂O (n = 1, 3, 5, 6 și 7).

Sulfatul de cupru pentahidrat CuSO₄·5H₂O formează cristale asimetrice tetraedrice, de culoare albastru deschis, cu densitatea 2,29 g/cm³. Prin încălzire se topește și pierde apa de cristalizare:



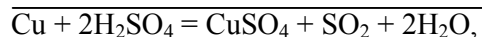
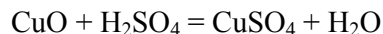
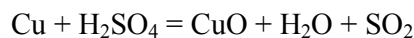
Sulfatul de cupru trihidrat CuSO₄·3H₂O este o pulbere albastră, cu densitatea 2,66 g/cm³.

Sulfatul de cupru monohidrat CuSO₄·H₂O este o pulbere alb-verzuie, higroscopică, cu densitatea 3,2 g/cm³ [1, 68-70].

Sulfatul de cupru anhidru se prezintă sub formă de prisme ortorombice, albe, cu densitatea 3,6 g/cm³, puternic higroscopic. Sulfatul de cupru este solubil în apă [2].

a. Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic

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

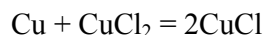


când o parte din acidul sulfuric este redus la dioxid de sulf. Pentru a economisi acid sulfuric, procesul de dizolvare a cuprului în acid sulfuric are loc în prezența unor agenți oxidanți (oxigen din aer, oxigen, oxidanți în soluție: HNO₃, KNO₃, H₂O₂, Cl₂),

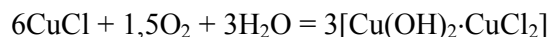
sau a unor sulfati. Temperatura optimă a procesului este 80 – 85°C, când reacționează doar 25 % din oxigenul introdus în proces [72-75].

b. Tratarea și oxidarea cuprului cu clorură de cupru

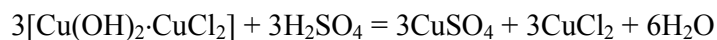
Acest procedeu are la bază formarea clorurii de cupru din cupru metalic și clorură de cupru:



Clorura de cupru este oxidată cu aer, cu formarea oxiclururii de cupru:



Oxiclorura se dizolvă în acid sulfuric, se formează sulfat de cupru și se regenerează clorura de cupru:



În masa de reacție, după adăugarea clorurii de cupru, se barbotează aer până la trecerea completă a cuprului în oxiclură de cupru, care este insolubilă. Pulpa se separă și se tratează cu acid sulfuric la cald. Soluția obținută se răcește, pentru separarea $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, care cristalizează la rece [1, 2, 76].

c. Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru

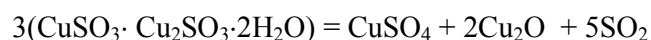
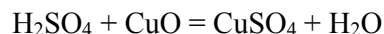
Prin prăjirea matei albe ($\text{Cu}_2\text{S} + 10\% \text{ Cu} + 0,5 - 3\% \text{ Fe}$) se obține oxidul de cupru (87 – 90 % CuO și 8 – 10 % Cu_2S). Acesta se prelucrează în sulfat de cupru prin tratare cu acid sulfuric sau bioxid de sulf.

Tratarea oxidului de cupru cu acid sulfuric: în reactor se introduce soluția mămă cu 28 % sulfat de cupru și acidul sulfuric necesar obținerii unei soluții de 15 – 20 % H_2SO_4 . Masa de reacție se aduce la fierbere cu abur direct și apoi se introduce treptat oxidul de cupru, timp de 30 – 40 minute. Solubilizarea continuă până la obținerea unei soluții de 43 % CuSO_4 și 3 – 4 % H_2SO_4 . Cuprul metalic și Cu_2S nu se dizolvă în acid și formează șlamul. Soluția obținută se trimite la cristalizarea sulfatului de cupru [77-79].

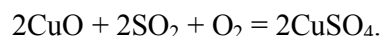
Tratarea oxidului de cupru cu bioxid de sulf: procesul de obținere a sulfatului de cupru din oxid de cupru și bioxid de sulf se bazează pe interacțiunea, la 85 – 95 °C, a suspensiei de oxid de cupru în soluție apoasă de sulfat cu gaze ce conțin bioxid de sulf și oxigen. Concentrația SO_2 în gaz nu are importanță esențială, în schimb mărirea conținutului de oxigen accelerează procesul [80].

Formarea sulfatului de cupru are loc ca urmare a două procese independente: primul proces constă în transformarea bioxidului de sulf în acid sulfuric, datorită

acțiunii catalitice a ionilor de cupru, iar al doilea proces constă în reducerea parțială a cuprului bivalent la monovalent și formarea sării complexe greu solubile în apă $\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



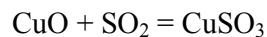
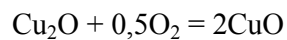
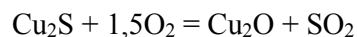
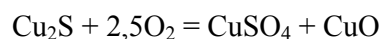
Prin urmare, procesul global poate fi exprimat prin reacția:



La temperatura de 95 °C și raport $\text{O}_2 : \text{SO}_2 > 4$ în gaze, se atinge un grad de utilizare a cuprului de 99 %, după un timp de reacție de 1,5 ore. Procesul tehnologic este relativ simplu: oxidul de cupru împreună cu soluția mămă formează o suspensie, care se încălzește la 85 – 95°C și se saturează cu SO_2 diluat cu aer. Din soluția obținută, răcită la 20°C, cristalizează sulfatul de cupru, care se separă prin centrifugare, iar soluția se recirculă în proces [81-84].

d. Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mamei albe

Procesul de formare a sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mamei albe constă din mai multe reacții:

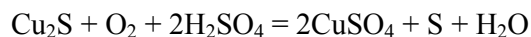
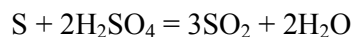
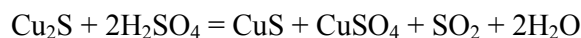


Gradul maxim de transformare a sulfului în sulfat se realizează la 500 – 550°C și este cu atât mai ridicat cu cât adaosul de oxid de cupru este mai mare.

Procesul de sulfatizare decurge mult mai intens în strat fluidizat. Pentru obținerea sulfatului de cupru se pot folosi gazele reziduale cu conținut de SO_2 rezultate din metalurgia cuprului.

e. Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatizarea masei albe cu acid sulfuric

Sulfatizarea masei albe Cu_2S cu acid sulfuric, până la $300\text{ }^\circ\text{C}$, decurge conform reacțiilor:



Condițiile optime ale procesului sunt: presiunea oxigenului aproximativ 5 ata, concentrația acidului sulfuric $0,01\text{ mol/l}$, temperatura $140\text{ }^\circ\text{C}$ [88].

f. Obținerea sulfatului de cupru din malahit

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

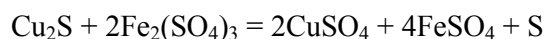
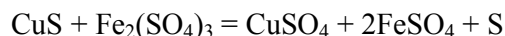
g. Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice

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

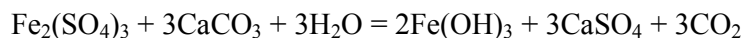
Soluția obținută se purifică de impurități (Fe, Al etc.) prin tratare cu piatră de var. Soluția diluată de sulfat de cupru se concentrează și, prin cristalizare, se obține produsul finit [89].

h. Obținerea sulfatului de cupru din cenușă de pirită

În cenușa de pirită, cuprul se găsește sub formă de diferiți compuși (CuSO_4 , CuSO_3 , Cu_2O , CuO , Cu_2S , CuS , CuFeS_2), ceea ce îngreunează extragerea lui totală. Sulfatul și sulfitul se dizolvă ușor în apă, iar oxidul în acid sulfuric diluat. Sulfurile nu reacționează cu apă sau cu acidul sulfuric, însă pot trece în soluție prin tratare cu sulfat feric:



Din soluția obținută, fierul se elimină prin oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} cu oxigenul din aer, sau piroluzită și adaos de piatră de var:



Calcopirita poate fi transformată în combinații solubile prin clorurare:



i. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile reziduale de la rafinarea cuprului

Soluțiile de la rafinarea cuprului conțin 30 – 45 g/l cupru în formă de sulfat și cca. 200 g/l acid sulfuric liber. Aceste soluții se trec peste diferite materiale ce conțin cupru, la 70 – 80 °C, în prezența aerului [90-92].

La un conținut de 0,5 % H_2SO_4 , după un timp de 12 – 24 ore, soluția se trimite la concentrare, când se separă parțial sărurile de fier și calciu. După separarea impurităților, soluția se răcește și din ea se separă sulfatul de cupru. Din soluția rămasă se separă sulfatul de nichel.

j. Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din soluțiile de decapare constă din următoarele etape:

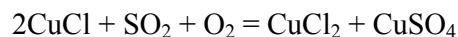
- oxidarea Cu^+ la Cu^{2+} cu o soluție de apă oxigenată;
- precipitarea oxizilor de cupru cu ajutorul soluției de hidroxizi ai metalelor alcaline;
- filtrarea oxizilor;
- interacțiunea oxizilor cu acid sulfuric în vederea obținerii sulfatului de cupru.

Se folosesc acid sulfuric concentrat, soluție 3 % H_2O_2 și soluție 50 % NaOH . Din soluția obținută prin cristalizare se separă sulfatul de cupru [1, 5, 93].

k. Obținerea sulfatului de cupru din alte surse

Sulfatul de cupru se poate obține prin prelucrarea cu acid sulfuric 7 – 15 % a prafului de cenușă de proveniență metalurgică.

Sulfatul de cupru se mai poate obține prin absorbția SO_2 într-o soluție de CuSO_4 ce conține CuCl :



Dacă absorbția are loc la temperatură ridicată, prin răcire va cristaliza din soluție numai sulfatul de cupru, fapt care se datorează diferenței mari de solubilitate dintre clorura cuprică și sulfatul de cupru. CuCl_2 din soluție, după reducere la CuCl , se recirculă în proces.

2.1.5. Fosfații de cupru

Se cunosc următorii fosfați de cupru: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CuHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ este de culoare verde, cristalizat în foi late.

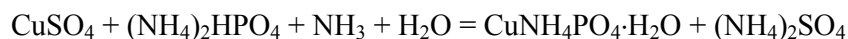
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale rombice anizotrope, de culoare albastru deschis. $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale verzi, cu densitatea $3,4 \text{ g/cm}^3$. $2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CuHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale clinorombice, cu densitatea 4 g/cm^3 .

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este de culoare verde smarald și are densitatea 4 g/cm^3 . Acești fosfați se dizolvă ușor în acizi diluați, în soluții de clorură sau sulfat de cupru, de săruri de amoniu și în amoniac [10, 94, 95].

a. Fosfatul de cupru-amoniu

Fosfatul de cupru-amoniu se prezintă sub formă de monohidrat $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cristalele de fosfat de cupru-amoniu sunt anizotrope, de formă cubică. Fosfatul de cupru-amoniu poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul cupru, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide pe bază de cupru. El conține cuprul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante [10, 96].

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



Soluțiile reziduale de sulfat de cupru, rezultate în diferite ramuri industriale, se prelucrează pentru obținerea fosfatului de cupru-amoniu. Fosfatul de cupru-amoniu poate fi obținut și din oxid de cupru, acid fosforic și amoniac gazos.

b. Fosfatul de cupru-potasiu

Fosfatul de cupru-potasiu KCuPO_4 este o pulbere cristalină albastru-verde. El se obține prin topirea, fie a fosfatului de cupru cu un exces de fosfat acid de potasiu, fie a oxidului de cupru și a pirofosfatului de potasiu [10, 97].

2.2. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU FIER

2.2.1. Azotații de fier

a. Azotatul feros

Azotatul feros se prezintă sub formă de cristalohidrați: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ și 9). Hexahidratul $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă cristalină, ca plăci ortorombice de culoare verde deschis. Azotatul feros este solubil în apă [2, 5].

Azotatul feros se obține prin dizolvarea fierului în acid azotic diluat, la rece:



Azotatul feros se separă din soluția obținută prin cristalizare [12, 13].

b. Azotatul feric

Azotatul feric se prezintă sub formă de cristalohidrați: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6$ și 9). Azotatul feric nonahidrat se prezintă sub formă de prisme ortorombice, de culoare albastră sau roșu-pal, iar în stare foarte pură este incolor. Azotatul feric hexahidrat se prezintă sub formă de cristale cubice, transparente, care se topesc la $35 - 40$ °C, sunt delicvescente și se transformă într-un lichid galben, cu densitate $1,68 \text{ g/cm}^3$.

Se cunosc azotații bazici: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ (incolor); $\text{FeNO}_3(\text{OH})_2$ (incolor); $\text{Fe}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$ (galben) și o sare acidă: $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Azotatul feric este solubil în apă.

Azotatul feric se obține prin dizolvarea fierului în acid azotic de $20 - 30$ %. Soluția rezultată se concentrează până la 45 % prin evaporare sub vid, iar apoi se răcește la temperatura obișnuită, când se separă prin cristalizare azotatul de fier $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [14, 15].

2.2.2. Carbonatul de fier

FeCO_3 se găsește în natură ca sideroză. Prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de fier (II) cu carbonat alcalin, în absența aerului, se obține sub forma unui precipitat alb amorf, care în prezența aerului pierde CO_2 și se oxidează trecând în oxid de fier hidratat de culoare brună [2, 5].

2.2.3. Clorurile de fier

a. Clorura feroasă

Clorura feroasă se prezintă sub formă de cristalohidrați: $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 4$ și 6). Clorura feroasă este solubilă în apă, iar solubilitatea ei crește cu creșterea temperaturii. Clorura feroasă se dizolvă cu degajare de căldură, dând o soluție de culoare verde, a cărei intensitate se mărește odată cu creșterea concentrației [2, 5].

Hexahidratul $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale verzi, transparente. Tetrahidratul $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale monoclinice, de culoare verde, cu densitatea de $1,937 \text{ g/cm}^3$. Dihidratul $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale monoclinice, incolore sau verde pal. Este o substanță higroscopică, cu densitatea $2,358 \text{ g/cm}^3$.

Clorura feroasă se poate obține prin acțiunea directă a acidului clorhidric asupra fierului. Soluția obținută se evaporă la temperaturi mai mari de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, când cristalizează $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, care se transformă în produs anhidru la cca. $230 \text{ }^\circ\text{C}$ [12, 14].

Clorura feroasă se mai obține și prin acțiunea unui amestec de acid clorhidric și hidrogen asupra materialelor ce conțin oxid feric. Clorura feroasă se poate obține și prin următoarele metode: reducerea clorurii ferice încălzite, cu hidrogen sau cu pilitură de fier, în tetrahidrofuran; refluxarea triclorurii ferice în clorobenzen; descompunerea fotochimică a compusului $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$.

b. Clorura ferică

Clorura ferică se prezintă sub formă de plăci hexagonale, cu densitatea de $2,898 \text{ g/cm}^3$. Este sub formă de cristalohidrați: $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 5, 7$ și 12).

Dodecahidratul $\text{FeCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale monoclinice, delicvescente, de culoare galben-lămâie. Heptahidratul $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se prezintă sub formă de cristale monoclinice. Pentahidratul $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formează cristale ortorombice, roșietice, delicvescente, stabile la temperatura obișnuită. Tetrahidratul $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formează cristale ortorombice, de culoare roșie, higroscopice. Clorura ferică este foarte solubilă în apă și hidrolizează [12, 14].

Clorura ferică se obține prin clorurarea unei suspensii sau a unei soluții de FeCl_2 , sau prin oxidarea cu aer. Soluția de FeCl_3 obținută se evaporă până la o concentrație dată, astfel încât la răcire să se obțină produsul cristalin $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Clorura ferică anhidră se poate obține și prin clorurarea fierbinte a oxizilor sau a minereurilor de fier în prezența reducătorilor. Clorura ferică poate fi extrasă din soluțiile ei acide cu solvenți organici (tributilfosfat).

Clorura ferică se prepară prin încălzirea fierului (sub formă de pilitură) în curent de clor uscat. Prin aceeași metodă se poate obține și pe cale industrială, ca și prin acțiunea clorului sau a unui amestec de clor și oxid de carbon asupra minereurilor oxidice de fier, la cald [13].

O altă metodă de obținere a clorurii ferice constă în barbotarea acidului clorhidric gazos printr-o suspensie de cenușă de pirită, în apă, la 70°C, timp de 70 minute (S : L = 0,77), când rezultă o soluție de 45 % FeCl₃. Clorura ferică se poate obține prin interacțiunea fierului metalic cu o soluție de 15 % HCl, urmată de clorurare. Altă metodă constă în circularea în contracurent cu clorul gazos a soluției de clorură feroasă, într-o coloană cu talere, obținându-se soluția de clorură ferică la baza coloanei [12-14].

Prin prelucrarea unor deșeuri cu conținut de fier cu acid clorhidric (12N) se obține o soluție de clorură feroasă și prin tratare cu clor rezultă o soluție de clorură ferică ce se prelucrează în FeCl₃·7H₂O.

2.2.4. Sulfatii de fier

a. Sulfatul feros

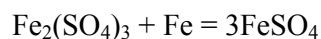
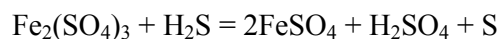
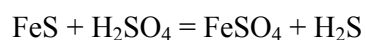
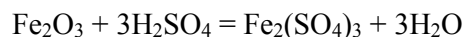
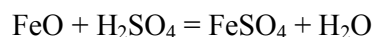
Sulfatul feros se prezintă sub formă de cristalohidrați: FeSO₄·nH₂O (n = 1, 4 și 7).

Heptahidratul FeSO₄·7H₂O se prezintă sub formă de cristale monoclinice, de culoare verde-albăstrui, cu densitatea de 1,899 g/cm³. Prin încălzire pierde apa de cristalizare și se transformă în monohidrat. Tetrahidratul FeSO₄·4H₂O se prezintă sub formă de cristale monoclinice de culoare verde. Monohidratul FeSO₄·H₂O se prezintă sub formă de cristale ortorombice, de culoare alb-gălbui. Prin încălzire, acesta se descompune în bioxid de sulf și sulfat bazic. Sarea anhidră FeSO₄ este o pulbere cristalină, ortorombică, de culoare albă, foarte higroscopică, cu densitatea 3,14 g/cm³, care la încălzire în aer se transformă în Fe₂O₃ și SO₃ [2, 5].

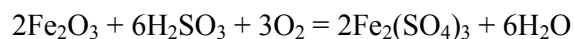
Sulfatul feros se poate obține din soluții de decapare, din cenușa de pirită, din deșeuri și acid sulfuric, sau prin alte metode.

Soluțiile de decapare rezultă în procesul de tratare a pieselor din oțel cu acid sulfuric, pentru îndepărtarea de pe suprafața acestora a oxizilor de fier, înainte de prelucrare. În proces se utilizează H_2SO_4 20 – 25 %. Soluțiile obținute conțin 10 – 20 % FeSO_4 și 2 – 10 % acid sulfuric liber. Din aceste soluții se separă prin cristalizare sulfatul feros, iar soluția mămă, după adaosul de acid sulfuric, se reintroduce în proces [12, 13, 15].

Cenușa de pirită conține cca. 45 % Fe_2O_3 , 25 % FeO și 10 – 15 % FeS . La prelucrarea cu acid sulfuric se obține sulfatul feros și sulfatul feric:

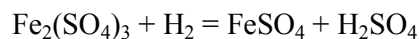
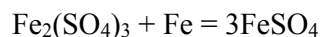
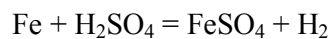
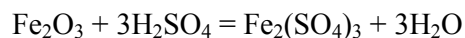
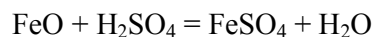


Cenușa se amestecă cu acidul sulfuric, timp de 5 – 10 minute, apoi se lasă încă 30 minute. În acest timp, masa de reacție se întărește, transformându-se într-un produs poros. Acesta se dizolvă în apă, iar soluția se trimite la cristalizarea $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sulfatul feros se poate obține din cenușa de pirită prin sulfatizare cu SO_2 , în prezența apei:



Procesul de obținere a sulfatului feros din deșeuri și acid sulfuric constă în dizolvarea la cald a fierului vechi, a șpanului, a deșeurilor de tablă de oțel, a catalizatorilor uzați de la sinteza amoniacului etc., într-o soluție cu 12 % H_2SO_4 obținută prin amestecarea soluției mame recirculate cu acid sulfuric [14].

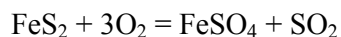
În cazul utilizării fierului vechi, procesul are la bază următoarele reacții principale:



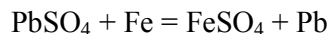
Soluția obținută, după separarea excesului de deșeu metalic, conține peste 20 % FeSO_4 și cca. 1,5 – 8 % H_2SO_4 . Din soluție, prin cristalizare, se separă sulfatul heptahidrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Sulfatul feros se poate obține și prin alte metode, cum ar fi:

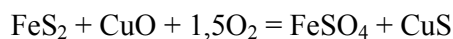
- prăjirea piritei la 250 – 290 °C:



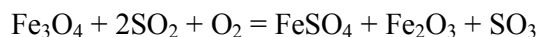
- încălzirea PbSO_4 cu fier metalic, la 540 °C:



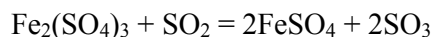
- încălzirea piritei sau calcopiritei cu CuO , la temperaturi de peste 300 °C, în aer:



- încălzirea Fe_3O_4 cu SO_2 , în aer:



- reducerea sulfatului feric cu bioxid de sulf, la cald:



- sulfatul feros $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se mai obține din soluții reziduale, prin adaos de acetonă, în raport acetonă : soluție = 1 : 1.

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se mai obține și prin dizolvarea oxidului sau carbonatului de fier bivalent în acid sulfuric diluat.

Sulfatul dublu de fier și amoniu, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sare Mohr) se obține prin cristalizarea din soluții de sulfat de fier (II), prin adăugare de sulfat de amoniu.

b. Sulfatul feric

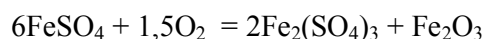
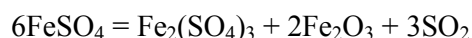
Sulfatul feric cristalizează din soluțiile apoase sub formă de cristalohidrați: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 6, 7, 9, 10$ și 12).

Decahidratul se prezintă sub formă de cristale ortorombice, de culoare violet pal. Nonahidratul se prezintă sub formă de cristale hexagonale, de culoare albă sau galbenă, cu densitatea $2,1 \text{ g/cm}^3$. Heptahidratul cristalizează în sistem monoclinic, cristalele fiind incolore sau slab roz. Sulfatul feric hexahidrat formează cristale monoclinice incolore. Sarea anhidră se prezintă sub formă de cristale ortorombice, cu densitatea $3,1 \text{ g/cm}^3$, sau hexagonale, de culoare galbenă [12-15].

Sulfatul feric se obține prin dizolvarea oxidului feric în acid sulfuric de 75 – 80 %.

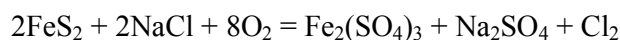
Prin prelucrarea oxidului feric la 105 – 139 °C, cu soluție de 50 – 60% H₂SO₄, în raport molar H₂SO₄ : Fe₂O₃ = 3 – 6 :1, timp de 1 – 3 ore, rezultă o masă de reacție, care se dizolvă în apă, la 20 – 60 °C, când sulfatul obținut trece total în soluție. Se adaugă coagulant pentru a separa total Fe₂O₃. Soluția se filtrează, o parte se recirculă în proces, iar cealaltă se prelucrează în produs finit.

Soluția de sulfat feros se oxidează cu un amestec de acid azotic și sulfuric. Se obține o soluție de 55 – 60 % sulfat feric. Sulfatul feric se poate obține prin calcinarea, oxidarea sau sulfonarea sulfatului feros:

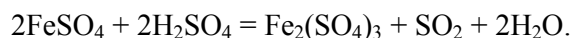


$2\text{FeSO}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$, sau prin oxidarea cu acid azotic, la 120 – 150°C.

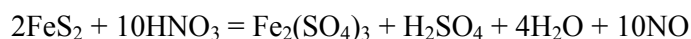
Prin calcinarea piritei cu clorură de sodiu în aer, se obține sulfat feric:



În laborator, sulfatul feric se poate obține prin oxidarea sulfatului feros cu acid sulfuric concentrat, la fierbere:



Soluțiile de sulfat feric se pot obține prin dizolvarea piritei cu acid azotic:

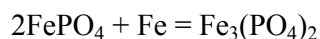


Sulfatul feric se poate obține prin oxidarea sulfatului feros. Prin soluția de acid sulfuric (50 – 100 %) ce conține acid azotic (1 %) și sulfat feros, se barbotează aer, când rezultă sulfat feric, cu un randament ridicat (95%).

2.2.5. Fosfații de fier

a. Fosfații feroși

Fosfații feroși se prezintă sub formă de cristalohidrați: Fe(H₂PO₄)₂·2H₂O, FeHPO₄·H₂O și FeHPO₄·2H₂O. Fosfații feroși se pot obține prin reducerea fosfatului feric cu fier metalic, la 800 °C:



Fosfații feroși se pot obține prin cristalizare din soluții cu un conținut de 7,38 – 57,51 % P₂O₅ [8-11].

$\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se obține prin cristalizare la 70°C din soluțiile ce conțin 2,76 – 5,54 % FeO și 7,38 – 15,1 % P_2O_5 . $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristalizează din soluțiile ce conțin 10,0 – 31,5 % FeO și 36,38 – 57,5 % P_2O_5 .

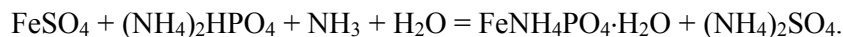
b. Fosfații ferici

Studiul sistemului $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, la 25°C , a stabilit existența următorilor produși cristalini: $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeH}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Prin reacția fosfaților naturali cu soluții de clorură, azotat sau sulfat feric se obține $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ în formă de cristale ușor filtrabile. Se folosește un mic exces de acid pentru a lega calciul suplimentar din fosfații naturali. Fosfatul feric se poate prepara prin precipitare cu amoniac dintr-o soluție de azotat feric și acid fosforic sau fosfat de amoniu. Dimensiunile particulelor depind de pH-ul soluției, micșorându-se odată cu creșterea acestuia. Fosfații ferici se obțin prin cristalizare din soluțiile lor saturate [8,9].

c. Fosfații de fier-amoniu

Fosfatul amono-feros se prezintă sub formă de monohidrat: $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obține dintr-o sare feroasă, fosfat diamoniacal și amoniac:



Studiul sistemului $\text{NH}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ a arătat că la 80°C , în funcție de compoziția fazei lichide, în faza solidă se separă următorii fosfați amono-ferici: $\text{NH}_4\text{H}_8\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Acțiunea cea mai bună asupra plantelor o au fosfații amono-ferici obținuți la $\text{pH} = 8$ [2, 8, 9].

d. Fosfații de fier-potasiu

Prin prelucrarea fosfaților de fier cu soluție fierbinte de fosfat de potasiu, la $\text{pH} = 3$, se obțin produșii: $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{KFe}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH}$.

Prin adăugarea pulpei de fosfat feric la soluția de KH_2PO_4 , se obține $\text{KFe}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Prin dispersarea gelului și îmbătrânire, se obține produsul cristalin [2, 10, 95].

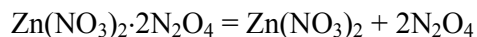
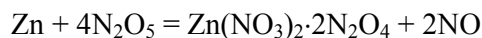
2.3. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU ZINC

2.3.1. Azotatul de zinc

Azotatul de zinc se prezintă sub formă anhidră și de cristalohidrați: $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 2, 4, 6$ și 9), din care cel mai stabil este hexahidratul.

Azotatul de zinc hexahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ se obține prin evaporarea, la temperatura obișnuită, a soluției apoase provenite din dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de zinc în acid azotic diluat [10, 13, 14].

Sarea anhidră $Zn(NO_3)_2$ se obține prin acțiunea tetraoxidului de azot lichid asupra zincului metalic:



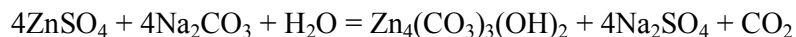
Prelucrarea cu acid azotic a deșeurilor de zinc de la fabricarea bateriilor permite obținerea azotatului de zinc cristalizat.

2.3.2. Carbonatul de zinc

Carbonatul de zinc se prezintă sub formă de cristale trigonale, incolore, cu densitatea $4,44 \text{ g/cm}^3$. Are solubilitate redusă în apă, dar solubilitatea lui crește în prezența clorurii de sodiu sau de potasiu. Se dizolvă în acizi sau în hidroxizi alcalini și se descompune termic la $300 \text{ }^\circ\text{C}$, transformându-se în oxid de zinc [2, 5].

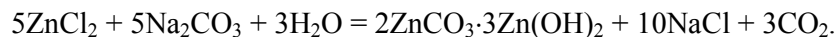
Carbonatul de zinc se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de bicarbonat de potasiu, saturată cu CO_2 , la $3 \text{ }^\circ\text{C}$, sau prin acțiunea CO_2 asupra unei suspensii de hidroxid de zinc. După obținere, carbonatul de zinc se spală cu apă, prin decantare și se usucă la $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Prin tratarea sărurilor de zinc cu soluții de carbonați alcalini, se formează carbonați bazici de zinc, a căror compoziție variază în funcție de condițiile de lucru:



Dintre carbonații bazici de zinc, amintim: $ZnCO_3 \cdot 2ZnO \cdot 2H_2O$, $ZnCO_3 \cdot 3ZnO \cdot 2H_2O$, $ZnCO_3 \cdot 7ZnO \cdot 2H_2O$, $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, $ZnCO_3 \cdot ZnO \cdot H_2O$, $3ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ [13, 14].

Carbonatul bazic de zinc $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ se obține prin tratarea cu carbonat de sodiu a soluțiilor și apelor reziduale cu conținut sub 20 g/l ZnCl_2 :

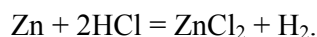


2.3.3. Clorurile de zinc

a. Clorura de zinc

Clorura de zinc există în două forme: forma α , cu temperatura de topire 315 °C și forma β , cu temperatura de topire 326 °C. Clorura de zinc se prezintă sub formă de cristale cubice, albe, delicvescente, cu densitatea 2,91 g/cm³. Clorura de zinc poate cristaliza din soluțiile apoase în formă anhidră sau de cristalohidrați: $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 1; 1,5; 2,5; 3 și 4).

Clorura de zinc se obține din resturi de zinc și acid clorhidric tehnic 27 – 28 %. În acest proces rezultă soluții cu un conținut de până la 45 % ZnCl_2 . Procesul decurge conform reacției:



Pentru obținerea clorurii de zinc solide, aceasta se supune procesului de concentrare în vase de fontă. La temperaturi de 310 – 340 °C, se poate obține un produs cu cca. 1,2 % apă. Apa se elimină foarte greu din produs. Odată cu creșterea temperaturii are loc și hidroliza parțială a clorurii de zinc, iar acidul clorhidric degajat atacă fonta și impurifică produsul cu clorură de fier. Pentru a se evita acest lucru, procesul de concentrare are loc la 220 – 250 °C, când rezultă o topitură cu 9 – 12 % apă. Topitura se introduce în butoaie de fier, unde, prin răcire, se solidifică și se livrează ca produs finit solid [2, 5 13, 14, 85].

Clorura de zinc se poate obține prin încălzirea granulelor de zinc metalic la 420°C, în curent de clor, prin acțiunea clorului gazos asupra oxidului sau sulfurii de zinc încălzite la 700°C, sau prin încălzirea cristalohidraților la 600 – 610°C, în curent de acid clorhidric. Pentru purificare, clorura de zinc se sublimează, la 600 – 700°C, în curent de clor.

Pentru obținerea soluțiilor de clorură de zinc fără fier și aluminiu, soluția inițială, cu pH = 1,5 – 3, se încălzește la 150 – 260°C, sub presiune (6 – 48 ata), timp de 0,1 – 3 ore, când precipită fierul și aluminiul. Se micșorează presiunea și precipitatul se filtrează.

Bucăți de zinc, de până la 8 mm, se dizolvă în acid clorhidric tehnic, până la $\text{pH} = 1,3 - 2$, iar soluția obținută se prelucrează cu permanganat de potasiu și combinații ale zincului.

Clorura de zinc se poate obține prin prelucrarea deșeurilor de zinc (60 – 80 % Zn, 5 – 6 % Cu + Fe + Sn) cu acid clorhidric (20 – 30 %), la $\text{pH} = 3,4$. Se obține o soluție de 50 % ZnCl_2 , care poate fi concentrată la 70 – 80% [2, 5].

Clorura de zinc se mai poate obține și prin una din următoarele metode:

- distilarea uscată a unui amestec de sulfat de zinc și de clorură de calciu uscată, sau de clorură de amoniu și oxid de zinc;
- acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra sulfatului de zinc, la 225 – 250°C;
- acțiunea clorului asupra oxidului de zinc, în prezența hidrogenului, la 700°C;

acțiunea fosgenului, la 250°C, sau a clorurii de tionil, la 150°C, asupra oxidului de zinc.

b. Oxiclorigura de zinc

Prin dizolvarea oxidului și hidroxidului de zinc în soluții de clorură de zinc, apare un precipitat de sare bazică. Răcind o soluție de clorură de zinc saturată la cald, în oxid sau hidroxid de zinc, se obține o sare bazică, a cărei compoziție depinde de concentrația în clorură de zinc a soluției:

Concentrația ZnCl_2 :	Sarea bazică:
$C > 7M$	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$
$0,02M < C < 7M$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{ZnCl}_{1,25}(\text{OH})_{0,75} \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$
$0,01M < C < 0,04M$	$\text{ZnCl}_{1,32}(\text{OH})_{0,68} \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$
	$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2$
$C < 0,01M$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$

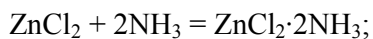
c. Cloruri complexe de zinc-amoniac

Clorura de zinc formează cu amoniacul combinații de tipul: $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, ($n = 1/6; 1/2; 1; 1,5; 2; 4; 5; 6$ și 10).

$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ se obține la cald, din clorură de zinc și amoniac, sau prin distilarea $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ se poate obține prin următoarele metode:

- prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc, conform reacției:



- încălzirea $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ la 150 °C;
- adăugarea unei soluții de clorură de amoniu și amoniac la o soluție de clorură de zinc cu concentrație mare;
- dizolvarea zincului metalic într-o soluție de clorură de amoniu concentrată;
- diluarea unei soluții concentrate de clorură de zinc și clorură de amoniu în mediu amoniacal;
- trecerea unui curent de amoniac gazos printr-o soluție alcoolică saturată de clorură de zinc [13, 14].

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ se obține prin dizolvarea la rece a clorurii de zinc în amoniac, sau prin trecerea amoniacului gazos printr-o soluție saturată de clorură de zinc și clorură de amoniu.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ se obține prin dizolvarea clorurii de zinc în soluție concentrată și rece de amoniac 14N, care se saturează în continuare cu un curent de amoniac, până la apariția unui precipitat.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ se poate obține prin trecerea unui curent de amoniac peste clorura anhidră, sau prin încălzirea $\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{NH}_3$. La temperaturi mai mari de 57,5°C, pierde amoniac, trecând în $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

$\text{ZnCl}_2 \cdot 10\text{NH}_3$ nu este stabilă la temperaturi mai mari de 78,5°C.

Prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică se obține clorura de zinc-amoniac de tipul $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{NH}_3$, iar în cazul soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de fier, rezultă clorură de zinc-amoniac de tipul $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ [27-29].

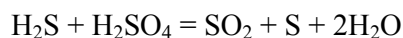
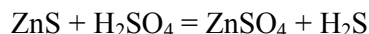
2.3.4. Sulfatul de zinc

Sulfatul de zinc cristalizează din soluții apoase sub formă de cristalohidrați: $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ($n = 1, 6$ și 7).

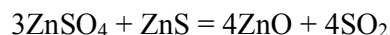
Sulfatul de zinc se poate obține din: sulfură de zinc, din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc, din oxid de zinc cu conținut de oxid de cupru, sau prin alte metode [2, 5].

a. Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc:

Sulfura de zinc reacționează cu acidul sulfuric:

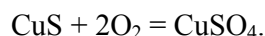
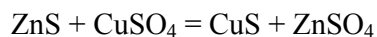


La 160 – 200 °C, gradul de transformare a sulfurii în sulfat este de 97%. La temperaturi mai mari, acesta se micșorează datorită volatilizării H_2SO_4 , iar la temperaturi de peste 600°C, datorită reacției:



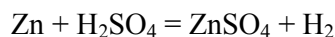
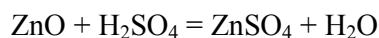
Concentratul de sulfură de zinc (0,05 mm) se introduce în acid sulfuric, în atmosferă de hidrogen sulfurat, la presiunea atmosferică sau sub presiune. Masa de reacție se filtrează, iar soluția se transformă în sulfat de zinc produs finit [13, 14].

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

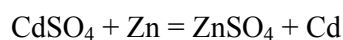
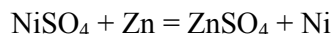
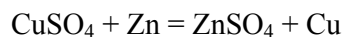


b. Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc:

Materialele ce conțin zinc și oxid de zinc se tratează cu o soluție de 18 – 25 % H_2SO_4 :



Soluția separată conține 400 – 420 g/l sulfat de zinc și impurități: sulfat de fier, sulfat de cupru, sulfat de cadmiu, sulfat de nichel, a căror cantitate depinde de natura materiei prime. Pentru obținerea sulfatului de zinc, soluția se supune unei purificări. Pentru eliminarea fierului, soluția se tratează cu un oxidant (hipoclorit de sodiu), apoi cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Soluția se fierbe pentru descompunerea excesului de oxidant, se filtrează și se tratează cu praf de zinc, timp de 4 – 6 ore, când se separă celelalte impurități:

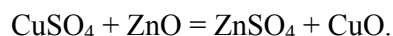


Soluția se supune unei noi purificări, apoi se prelucrează în produs finit.

Prelucrarea prafului de zinc de la obținerea metalelor neferoase (65 – 70 % Zn, 1 – 6 % Sn, 7 – 10 % Pb și 0,6 % Cu) se face cu acid sulfuric, la 90°C și barbotare de aer și permite obținerea $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ca produs finit.

c. Obținerea sulfatului de zinc din oxid de zinc cu conținut de oxizi de cupru:

Obținerea sulfatului de zinc din reziduuri ce conțin oxid de zinc și oxizi de cupru (35 – 45 % ZnO, până la 10 % Cu_2O și CuO, până la 20 % SiO_2) se bazează pe trecerea celei mai mari părți de oxid de zinc în soluție, oxidul de cupru rămânând în fază solidă, ca rezultat al reacției finale:



d. Obținerea sulfatului de zinc prin alte metode:

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

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

Soluțiile reziduale cu conținut de zinc din industria galvanică se prelucrează cu aer și amoniac. Precipitatele formate se separă, iar din soluție se obține sulfatul de zinc [11,15].

Sulfatul de zinc pur ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) se poate obține din apele reziduale ce conțin clorură de zinc, rezultate în procesul de clorometalizare a copolimerului granulat stiren-divinilbenzen. Compușii volatili din apele grele sunt distilați la 90 – 100°C, iar reziduul este tratat cu hidroxid de sodiu, la pH = 4 – 5 și cu carbonat de sodiu până la pH = 9. Se formează un precipitat de carbonat bazic de zinc, care este separat, spălat și dizolvat în H_2SO_4 60 – 70 %. După filtrare, are loc concentrarea soluției rezultate, cu cristalizarea $ZnSO_4 \cdot H_2O$, care poate fi utilizat ca îngrășământ primar cu conținut de zinc [2, 5, 78].

Din soluțiile amoniacale reziduale, zincul se extrage folosind ca agenți de extracție alilsalicilaldoxime sau acetofenoxime. Se recomandă să se utilizeze 5-dodecilsalicilaldoximă, 5-nonilsalicilaldoximă, 5-nonil-2-hidroxiacetofenoximă și 5-dodenil-2-hidroxiacetofenoximă. Ca solvenți se pot utiliza compuși alifatici sau aromatici cu temperatura de autoaprindere mai mare de 66°C (petrolul). Reextracția zincului se face cu acid sulfuric, la pH = 1,5 – 3,5. Metoda este potrivită și pentru separarea zincului de cupru. În faza de reextracție, când pH < 1,5 are loc îndepărtarea selectivă a cuprului din solvent.

Sulfatii bazici de zinc $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$ se obtin prin tratarea unei suspensii de ZnO cu o cantitate determinata de acid sulfuric sau cu o solutie de sulfat de zinc. Sulfatul de zinc obtinut prin diferite metode poate fi uscat in strat fluidizat.

2.3.5. Fosfatii de zinc

a. Fosfatul de zinc

Fosfatul de zinc se prezinta sub forma anhidra $Zn_3(PO_4)_2$, sau sub forma de cristalohidrați: $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$, $ZnHPO_4 \cdot H_2O$, $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ și $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_3PO_4$ [2, 5, 8, 9].

Fosfatii de zinc se obtin prin cristalizarea lor din solutii. La 25 °C, din solutii de concentratii bine definite ale P_2O_5 , cristalizeaza fosfatii:

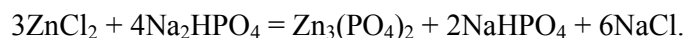
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, in intervalul 0,435 – 14,92 % P_2O_5 ;

$ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$, in intervalul 17,87 – 26,4 % P_2O_5 ;

$ZnHPO_4 \cdot H_2O$, in intervalul 35,5 – 40,6 % P_2O_5 .

Fosfatul de zinc $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ poate fi obtinut prin cristalizare din sistemul $ZnO - P_2O_5 - H_2O$, in intervalul de temperatura 25 – 85 °C, la concentratii de 55,5 – 47,5 % P_2O_5 și 7,2 – 24,4 % ZnO [10].

Fosfatul de zinc $Zn_3(PO_4)_2$ se obtine prin tratarea sarurilor de zinc, in mediu neutru, cu o solutie de fosfat disodic:



Tetrahidratul $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ se poate obtine prin:

- actiunea acidului fosforic diluat asupra oxidului de zinc, in tub inchis, la 160°C, timp de 16 ore;
- adaugarea unei solutii de clorura de zinc la un amestec de acid fosforic și piridină;
- tratarea carbonatului de zinc cu acid fosforic;
- din ape reziduale cu continut de zinc, prin tratarea acestora cu acid fosforic, la pH = 4 – 8;
- din ape reziduale cu continut de zinc, prin tratarea acestora cu acid fosforic și neutralizare cu hidroxid de sodiu, la pH = 7,4;

- prelucrarea șlamului din procesul de fosfatare (20 – 30 % ZnO, 10 – 30 % Fe₂O₃, 30 – 35 % P₂O₅) cu acid fosforic (11 % P₂O₅) și adaos de acetona, etanol sau izopropanol, ce asigură un grad de separare de 93 – 97 %.

Fosfatul de zinc se poate obține și prin tratarea zgurii cu acid fosforic (8 – 12 % P₂O₅), la un raport L : S = (6 – 8) : 1 și separarea prealabilă a fosfatului de fier din soluția de fosfat de zinc [10, 11].

b. Fosfatul de zinc-amoniu

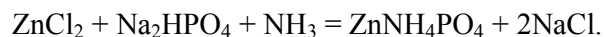
Fosfatul de zinc-amoniu se prezintă în formă anhidră ZnNH₄PO₄. Fosfatul de zinc-amoniu formează cristale anizotrope, de formă rombică. Poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul zinc, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide de bază cu zinc. El conține zincul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante [2, 10, 76, 96].

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



În industria metalurgică, precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric, rezultă soluții reziduale concentrate de clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc-amoniu [18, 97].

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



O altă metodă de obținere a fosfatului de zinc-amoniu o constituie tratarea soluțiilor de amoniacali de zinc cu acid fosforic [97, 98].

CAPITOLUL III

VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE PENTRU OBTINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR SOLIDE CU MICROELEMENTE

3.1. AZOTAT DE AMONIU CU MICROELEMENTE

Azotatul de amoniu cu microelemente (0,05 % Mn și Zn, 0,2 % B, 0,005 % Mo, 3 % S) se poate obține prin adaos de microelemente sub formă de îngrășămintă primare în diferite faze ale obținerii acestuia: la neutralizarea cu NH_3 lichid a HNO_3 54 - 55 % sau în topitura de azotat de amoniu [22-25].

Azotatul de amoniu cu microelementele B, Cu, Zn, Co, Mn se poate obține prin adăugarea acestora la topitura de azotat de amoniu sau în acidul azotic supus neutralizării, rezultând totodată și produse cu proprietăți mai bune [99-101].

Azotat de amoniu cu proprietăți bune și cu conținut de microelemente (B, Zn, Co, Mn, Mo) se poate obține prin introducerea în procesul tehnologic, în soluția de azotat de amoniu, a unei soluții de fosfați de amoniu în acid azotic, cu conținut de 0,2 - 0,4 % microelemente. Fosfații de amoniu se dizolvă în acid azotic de 56 - 65 %, în raport S : L = 0,85 - 1,2 : 1,8 - 2,1. Raportul soluției de azotat de amoniu la fosfați de amoniu este de 19 - 21 : 0,9 - 1 [29-33].

Prin introducerea zgurii (22 - 32 % ZnO, 17 - 20 % B_2O_3 , 2 - 3,7 % CuO, 1,5 - 4,5 % Fe_2O_3 , 0,4 - 0,7 % MnO, 0,2 - 0,6 % P_2O_5) în topitura de azotat de amoniu în proporție de 0,5 - 10 %, se obține azotat de amoniu cu microelemente [34-38].

Zgurile rezultate la topirea alamei conțin 48,6 % Zn și 7,3 % Cu. Prin adaosul acestor zguri în topitura de azotat de amoniu, are loc o solubilizare a zincului în

proporție de 38 - 82 % și a cuprului în proporție de 21 - 62 %, cu formarea de săruri duble: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Produsul granulat se caracterizează prin valori ridicate ale rezistenței mecanice și termice. Praful provenit de la filtrul de aer din procesul de obținere al alamei, cu conținut de 3 - 10 % Zn și Cu, 3 - 4 % Fe, sub 1 % K, Ca, Ti, Li și sub 10^{-2} % Pb și Cd, în mare parte sub formă de oxizi, se poate adăuga la topitura de azotat de amoniu ca sursă de microelemente [39-45].

Introducerea în topitura de azotat de amoniu a zeoliților naturali epuizați cu conținut de zinc, cupru, mangan sau fier (de la purificarea avansată a apelor reziduale) permite obținerea azotatului de amoniu cu microelementele corespunzătoare și un îngrășământ de calitate superioară [102].

S-a stabilit că adaosurile de microelemente măresc rezistența mecanică a granulelor și permit obținerea unor îngrășăminte granulate, care practic nu se aglomerează prin stocare [53-58].

3.2. SUPERFOSFAT CU MICROELEMENTE

Superfosfatul simplu se poate utiliza și cu adaos de microelemente (Cu, Mo, B etc.). Ionii microelementelor Zn, Cu și îndeosebi Mn împiedică retrogradarea P_2O_5 în procesul de neutralizare a superfosfatului [103, 104].

Prin folosirea unei soluții din industria electrochimică (3 - 10 % NiSO_4 , 6 - 8 % CoSO_4 și 2 - 3 % H_3BO_3) în procesul de granulare a superfosfatului, se obține un îngrășământ ce conține 19,3 - 20 % P_2O_5 , 0,2 % Ni, 0,15 - 0,2 % Co și 0,04 - 0,05 % B [61, 62].

Soluțiile reziduale acide, provenite din procesele de decapare din industria lămpilor electrice, ce conțin 20 % H_2SO_4 , 25 % HNO_3 , 30 % H_2MoO_4 și 25 % H_2O , pot fi utilizate în procesul dezagregării datolitului. Soluția rezultată din descompunerea datolitului se adaugă superfosfatului, înaintea granulării.

Prin descompunerea acidă a rocilor fosfatice, urmată de adaos de microelemente, neutralizare și granulare, se poate obține superfosfat cu conținut de microelemente [105].

Tratarea preliminară cu acid sulfuric a șlamurilor industriale ce conțin oxizi de mangan, pentru extracția manganului și utilizarea fazei lichide pentru obținerea

superfosfatului, măresc nivelul de solubilizare în apă a manganului din produsul final, până la 1,36 - 2 % [106].

Soluțiile ce conțin săruri de zinc din industria farmaceutică și hidroxid de zinc produs secundar în procesul obținerii ditionitului de sodiu, sunt surse pentru obținerea superfosfatului cu conținut de zinc [67, 107].

Apele reziduale rezultate în procesul prelucrării minereurilor de cupru conțin cupru, zinc, mangan și alte elemente în urme. Aceste ape se amestecă cu apatita în faza de descompunere a acesteia cu acid sulfuric.

Un superfosfat cu conținut ridicat de fosfor solubil în apă și rezistență îmbunătățită a granulelor poate fi obținut prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, maturarea produsului rezultat și adaos de aditivi cu conținut de mangan, urmate de granulare și uscare [108].

Introducerea în procesul de obținere a superfosfatului concentrat a microelementelor Cu, Zn, Co în formă de sulfați, determină o intensificare a procesului, îmbunătățește proprietățile fizico-chimice ale produsului, mărește rezistența mecanică a granulelor, micșorează fracțiunea mică și reduce higroscopicitatea produsului [109].

Superfosfatul concentrat cu microelemente se poate obține prin amestecarea într-un tambur rotativ a superfosfatului granulat cu oxizi de zinc, de mangan și fier (în proporție de 13 %) și o soluție apoasă de 2,8 % polifosfat de amoniu [60, 110, 111].

Folosirea apelor reziduale acide, cu conținut de săruri ale cuprului ca sursă de microelemente, accelerează descompunerea fosforitei și reduce necesarul de H_3PO_4 cu cca. 10 %. Dizolvarea microelementelor în soluții de amoniac, conținând amoniac în exces, formează complecși apoși ai amoniacului, care permit producerea superfosfatului dublu amoniacal cu conținut de microelemente, ușor asimilabil [62].

3.3. FOSFAȚI DE AMONIU CU MICROELEMENTE

Introducerea în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac a microelementelor Mn, Zn, Cu sub formă de sulfați și azotați permite obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente. Aceste microelemente trec parțial în fosfați de metal-amoniu [2, 10, 112].

Sărurile microelementelor se dizolvă în acidul fosforic, care se neutralizează cu amoniac (pH = 0,5-3,0). Masa de reacție obținută se introduce în pulpa de fosfați de amoniu. Amestecul obținut se usucă la 150°C și se obțin fosfați de amoniu cu microelemente [26].

Granulele de fosfați de amoniu se prelucrează cu soluții ce conțin microelemente (Zn, Cu, Mn, Co) într-un granulator tambur [27, 113].

Neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de microelemente (Mn, Zn, Cu în formă de sulfați și azotați), până la pH \approx 4, duce la obținerea unui îngrășământ 13-51-0 cu cca. 0,42 % microelemente în formă hidrosolubilă. La pH > 4 solubilitatea microelementelor în apă se reduce. La pH = 6, solubilitatea este de 10-20 %, iar la pH mai mare microelementele trec în formă de fosfați de metal-amoniu [28].

Prelucrarea zgurii de oțelărie cu fosfat monoamoniacal permite obținerea îngrășămintelor complexe N-P cu microelementele Fe și Mn, iar prin adaos de săruri, se obțin îngrășăminte cu Fe, Mn, Mo, B și Zn.

Neutralizarea reziduurilor rezultate la fabricarea acidului sulfuric cu Ca(OH)₂ conduce la formarea unui precipitat ce conține 8,2 - 10,6 % Zn; 1,2 – 3,8 % Mn; 11 – 22 % Ca și respectiv 29,3 – 39,7 % SO₄²⁻ și numai 0,0013 – 0,002 % Al și 0,1 – 0,6 % F [34].

Adaosul acestui precipitat cu conținut de microelemente în proporție de numai 2 – 4 % în cursul procesului de fabricare a fosfatului de amoniu determină obținerea unui îngrășământ cu 0,4 – 1,4 % Zn; 0,26 – 0,34 % Mn și 0,5 – 0,3 % Cu.

3.4. NITROFOSFAȚI CU MICROELEMENTE

Îngrășămintele complexe – nitrofosfați cu microelemente se pot obține prin încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor NP sau NPK (în faza de atac nitric a rocilor fosfatice, în faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP, în clorura de potasiu sau în topitură, înainte de granulare) [2, 10].

Prin încorporarea sulfatului de zinc sau a șlamului de mină în topitură, înainte de granulare, se obțin îngrășăminte NP și NPK cu 0,5 % Zn. În cazul utilizării șlamului de mină, îngrășămintele NP și NPK, pe lângă elementul Zn, mai conțin și microelementele Mn, Fe și Cu. Prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele

complexe nu se modifică compoziția de bază a îngrășământului, zincul legându-se doar într-o anumită proporție sub formă de ortofosfat de zinc-amoniu, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante. Un conținut mai mare de 0,5 % Zn în produsul finit determină perturbații în procesul tehnologic, ce duc la pierderi de amoniac în sistem. Un procent de 0,5 % Zn asigură plantelor zincul necesar pe o perioadă de 5 - 6 ani [34, 35].

Prin încorporarea în topitura NP sau NPK, înainte de granulare, a zgurii de turnătorie (9 – 11 % Mn), rezultă îngrășăminte complexe cu mangan (0,1 – 0,3 % Mn), care mai conțin și microelementele Fe, Zn și Cu. Introducerea în topitură a zgurii de turnătorie și a molibdatului de amoniu permite obținerea de îngrășăminte NP și NPK cu Mn (0,1 – 0,3 %) și Mo (0,005%), care mai conțin și Fe, Zn, Cu.

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

Prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic și sulfuric, cu adaos de sulfat de zinc sau sulfat de cupru și neutralizarea masei de reacție până la pH = 4, urmată de uscarea produsului, se obțin nitrofosfați cu zinc sau cupru, ce prezintă proprietăți agrochimice bune [114].

Îngrășămintele NP sau NPK cu microelementul zinc se pot obține și prin acoperirea îngrășămintelor complexe de bază cu un amestec de oxid sau sulfat de zinc și zgură cu conținut de zinc, utilizând ca liant o soluție saturată de polifosfați de amoniu [54, 63, 64].

3.5. ÎNGRĂȘĂMINTE MIXTE CU MICROELEMENTE

Îngrășăminte mixte cu microelemente se pot obține prin brichetarea unui amestec format din îngrășăminte de bază, un plastificant (melasă sau mătase sulfat – 8 %) și un întăritor (silicați, ciment, rășină ureo-formaldehidică – 2 %), la care se adaugă combinații cu microelemente (B, Cu, Mo, Zn, Co și Mn) [57].

Prin granulare prin presare a amestecului de amofos, uree, clorură de potasiu și acid boric rezultă un îngrășământ cu 0,45 % B, iar prin adaos de microelemente se obține un îngrășământ cu 0,5 % (B, Mo, Co, Cu, Zn).

Îngrășăminte mixte cu zinc se obțin din uree, îngrășăminte solubile cu fosfor, superfosfat concentrat și stearat de zinc, la care se adaugă plastifianți [110].

O altă metodă de obținere a îngrășămintelor mixte cu microelemente constă în granulara unui amestec de superfosfat concentrat, o soluție de complecși amoniacali ai unor microelemente (Cu, Zn, Co) și azotat de amoniu sau uree. Produsul obținut se usucă la 100 - 115°C și prezintă proprietăți agrochimice bune [115, 116].

PARTEA A II-A

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE CUPRU-AMONIU

4.1. GENERALITĂȚI

Fosfatul de cupru-amoniu se poate folosi ca îngrășământ complex primar cu microelementul cupru, la obținerea îngrășămintelor solide cu microelementul cupru [1,2] și ca fosfat tehnic [10].

Fosfatul de cupru-amoniu conține cuprul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante. Pentru obținerea fosfatului de cupru-amoniu, ca sursă de cupru se pot utiliza deșeuri industriale sau soluții reziduale [2, 10].

În această lucrare sunt prezentate cercetările de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu prin prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac.

4.2. MODUL DE LUCRU

La un volum bine determinat de soluție reziduală de clorură de cupru de concentrație 152 g/l Cu^{2+} , sub agitare continuă, s-a adăugat fosfat diamoniacal soluție saturată, pentru realizarea unui raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ [96, 117]. Masa de reacție s-a neutralizat cu amoniac (soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$, ținând cont de amoniacul adăugat. Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat

analizorul pH/ion METTLER TOLEDO Elveția. Produsul precipitat, separat prin filtrare, s-a uscat în etuvă, la 70°C [118].

În filtrat s-a determinat conținutul de cupru rezidual, iar produsele solide au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză de difracție RX, analiză spectroscopică FT-IR, analiză termogravimetrică și microscopie electronică (SEM).

Conținutul de cupru din filtrat și produsul finit s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SPECTR AA 110 [119-124]. Conținutul de azot amoniacal și pentoxid de fosfor din produsul finit s-au determinat cu ajutorul spectrofotometrului VARIAN CARY 50 Probe.

Investigațiile spectroscopice cu FTIR a combinațiilor complexe au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral 4000-400 cm^{-1} cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127].

Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

Experimentele termooanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000 °C, termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu 200 °C/min. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 2,5 și 12,5 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost 25-500 °C. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 7, 10 și 12 °C/min [124, 125].

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument, care are caracteristicile :

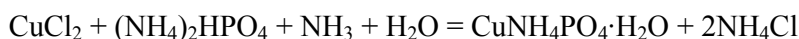
- rezoluția 3,5 nm cu electroni secundari;
- mărirea de 300.000 ori;
- examinarea probelor neconductoare (ceramice, biologice, medicale etc.) se poate face în vid redus (până la 130 Pa) cu electroni retroîmprăștiați (mărire maximă de 5000 de ori);

- analize chimice cantitative locale pe baza spectrului caracteristic(EDS) de raze X la elementele cuprinse între bor și uraniu, cu limita de detecție 0,01 % [128-130].

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul programelor „Origin 5.0”, „Table Curve 2D” și „Table Curve 3D”.

4.3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A CUPRULUI DIN SOLUȚIE

Procesul de obținere a fosfatului de cupru-amoniu, prin prelucrarea soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, are la bază reacția:



Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de clorură de cupru, în vederea realizării unui grad maxim de separare a cuprului din soluție [131].

4.3.1. pH-ul masei de reacție

Deoarece pH-ul masei de reacție reprezintă parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a acesteia, s-a determinat dependența pH-ului de raportul molar și masic $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 1 și figura 1.

Tabelul 1. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ (molar și masic), pentru o soluție cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

Nr. probei	pH	$\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$			
		NH ₃ adăugat		NH ₃ total	
		molar	masic	molar	masic
1	2,25	0	0	2,040	0,546
2	2,30	0,010	0,003	2,050	0,549
3	2,33	0,021	0,005	2,061	0,551
4	2,43	0,032	0,008	2,072	0,554

Tabelul 1. Continuare

5	2,51	0,043	0,011	2,083	0,557
6	2,59	0,053	0,014	2,093	0,560
7	2,72	0,064	0,017	2,104	0,563
8	2,93	0,075	0,020	2,115	0,566
9	3,14	0,085	0,023	2,125	0,569
10	3,50	0,096	0,026	2,136	0,572
11	4,03	0,107	0,028	2,147	0,574
12	4,47	0,117	0,031	2,157	0,577
13	4,77	0,128	0,034	2,168	0,580
14	5,01	0,139	0,037	2,179	0,583
15	5,36	0,149	0,040	2,189	0,586
16	5,55	0,160	0,043	2,200	0,589
17	5,75	0,171	0,046	2,211	0,592
18	5,93	0,182	0,048	2,222	0,594
19	6,08	0,192	0,051	2,232	0,597
20	6,24	0,203	0,054	2,243	0,600
21	6,37	0,214	0,057	2,254	0,603
22	6,45	0,224	0,060	2,264	0,606
23	6,52	0,235	0,063	2,275	0,609
24	6,67	0,246	0,066	2,286	0,612
25	6,76	0,257	0,069	2,297	0,615
26	6,86	0,267	0,071	2,307	0,617
27	6,93	0,278	0,074	2,318	0,620
28	6,99	0,289	0,077	2,329	0,623
29	7,05	0,299	0,080	2,339	0,626
30	7,10	0,310	0,083	2,350	0,629
31	7,12	0,321	0,086	2,361	0,632
32	7,16	0,331	0,089	2,371	0,635
33	7,18	0,342	0,091	2,382	0,637
34	7,21	0,353	0,094	2,393	0,640
35	7,23	0,364	0,097	2,404	0,643

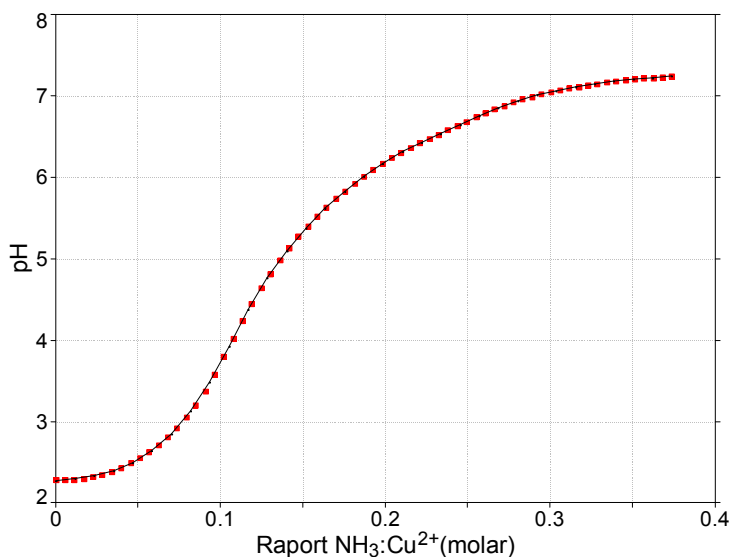


Figura 1. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ (molar) pentru o soluție cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C

După adăugarea fosfatului diamoniacal, masa de reacție are pH = 2,25. Acesta reprezintă punctul de început al procesului de neutralizare cu amoniac a masei de reacție.

Datele experimentale demonstrează că între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ există o dependență bine definită. Curba trasată indică trei domenii: primul domeniu, până la un raport molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+} = 0,09:1$, corespunde unei creșteri lente a pH-ului (pH = 2,25-3,50); al doilea domeniu, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ cuprins între (0,09-0,24):1, determină o creștere bruscă a pH-ului (pH = 3,50-6,67); în ultimul domeniu, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ mai mare de 0,24:1, pH-ul crește lent, către o valoare constantă. În acest domeniu crește presiunea parțială a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi de amoniac [131, 134].

4.3.2. Gradul de separare a cuprului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu din soluțiile de clorură de cupru, prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, raportul molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$, concentrația soluției de clorură de cupru, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a cuprului.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a cuprului din soluție sunt prezentate în tabelul 2 și figura 2.

Gradul de separare a cuprului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal (soluție saturată) este $\alpha = 72,41\%$.

Până la $\text{pH} = 4$, gradul de separare a cuprului din soluție crește brusc. Între $\text{pH} = (4-6,5)$, gradul de separare este maxim ($\alpha = 100\%$), iar la $\text{pH} > 6,5$, gradul de separare se micșorează brusc.

Tabelul 2. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

pH	2,25	3,09	3,53	4,00	5,24
α (%)	72,41	83,32	93,73	99,54	99,98
pH	6,04	6,50	7,00	7,23	7,50
α (%)	100	99,93	93,46	80,68	63,4

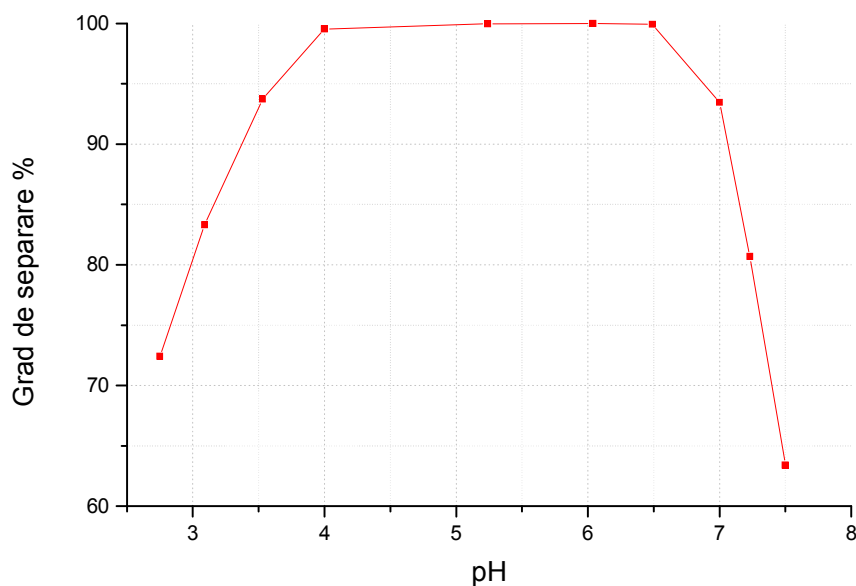


Figura 2. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

b. raportul molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$

Gradul maxim de separare a cuprului din soluție corespunde unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+} = (0,10-0,25):1$ (tabelul 3 și figura 3).

Tabelul 3. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

$\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$		α , %	$\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$		α , %
masic	molar		masic	molar	
0	0	72,41	0,051	0,192	100
0,020	0,075	83,32	0,063	0,235	99,93
0,026	0,096	93,73	0,077	0,289	93,46
0,028	0,107	99,54	0,097	0,364	80,68
0,040	0,149	99,98	0,112	0,418	63,40

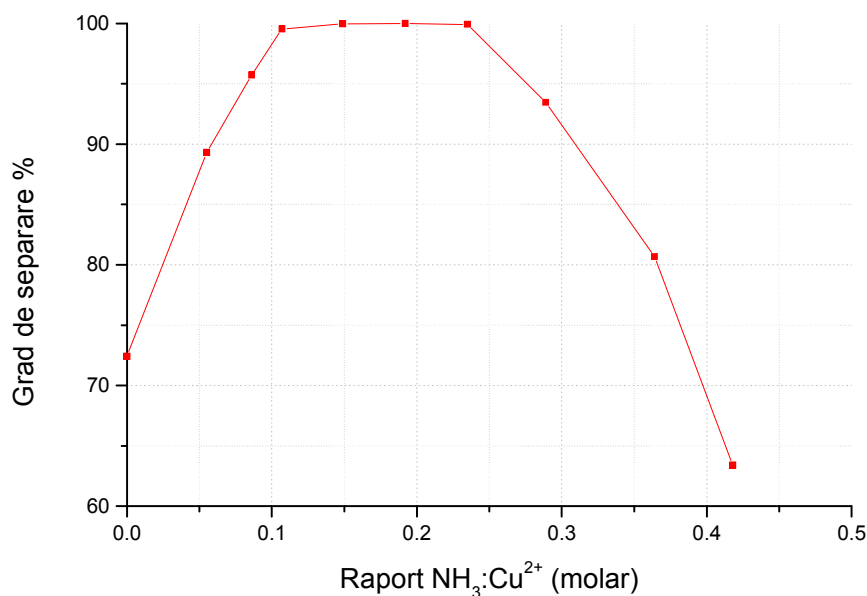


Figura 3. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ (molar), pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

c. concentrația cuprului

Datele experimentale privind influența concentrației Cu^{2+} din soluție asupra gradului de separare a cuprului sunt redate în tabelul 4 și figura 4.

Tabelul 4. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de concentrația cuprului, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Concentrația Cu^{2+} , g/l	9,50	19	38	76	152
α , %	100	100	100	100	100
pH	6,15	6,10	6,00	6,02	6,04

Datele experimentale arată că, la pH-ul optim ($\text{pH} \approx 6$) și temperatura de 35°C, gradul de separare a cuprului din soluție este practic $\alpha = 100\%$, indiferent de concentrația cuprului din soluție (în limitele studiate). Conținutul rezidual al cuprului în soluție, după separarea precipitatului, este sub 10 mg/l.

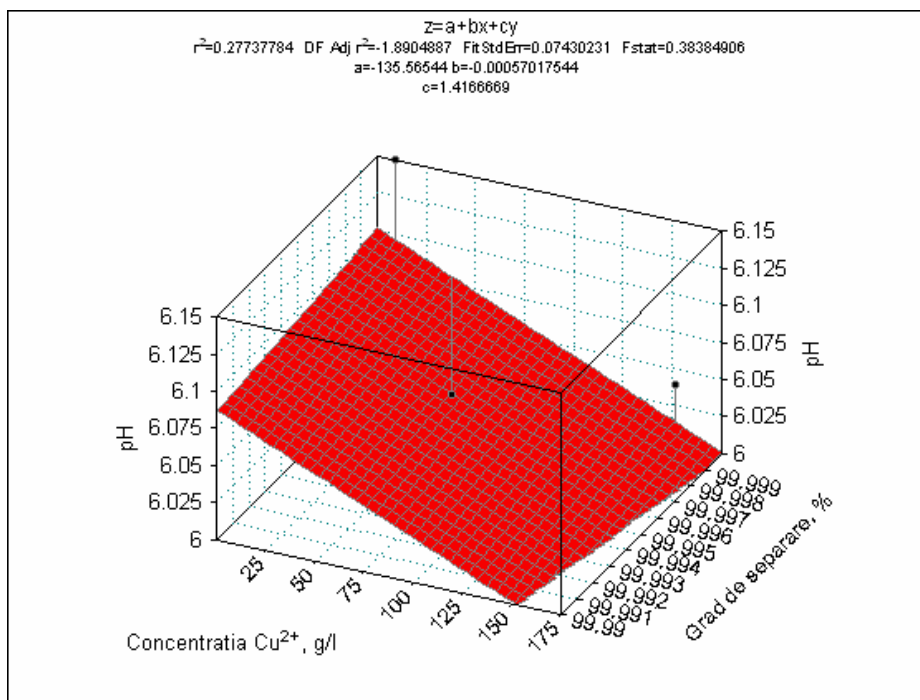


Figura 4. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de concentrația cuprului, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

d. temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a cuprului din soluție sunt prezentate în tabelul 5 și figura 5.

Tabelul 5. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Temperatura, °C	20	25	35	45	55
α , %	100	100	100	100	100
pH	6,10	6,04	6,05	6,20	6,15

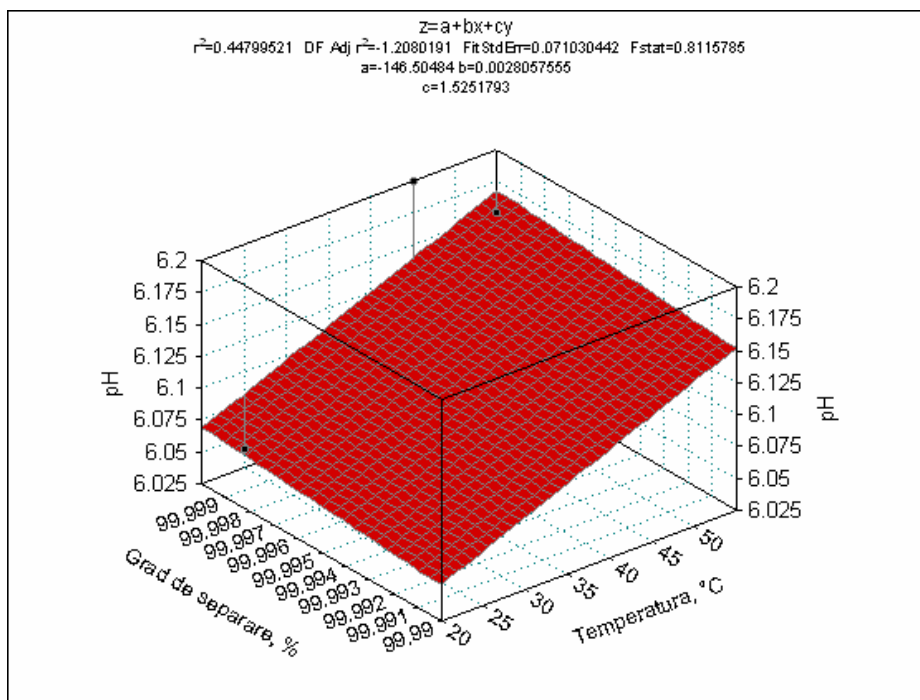


Figura 5. Dependența gradului de separare (α) a cuprului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Conform acestor date experimentale, rezultă că, la pH-ul optim, gradul de separare a cuprului este maxim și nu depinde de temperatură (în limitele studiate). Se consideră temperatura optimă de 35°C, deoarece la această temperatură se obține un precipitat cristalin, care se decantează și se filtrează ușor.

e. durata procesului

Cercetările experimentale au arătat că, în condițiile optime de pH, pentru obținerea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de aproximativ 40 minute.

4.3.3. Concluzii

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha \approx 100\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se

filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6$, temperatura 35°C , durata procesului de 40 minute.

4.4. STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A PRODUSELOR OBTINUTE

Datele experimentale referitoare la compoziția chimică a unor produse obținute la tratarea soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac sunt prezentate în tabelul 6 și figura 6.

Tabelul 6. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} , la 35°C , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

pH-ul final	Compoziție, %		
	Cu	N	P ₂ O ₅
2,25	31,88	5,69	33,88
3,09	29,50	6,14	32,50
4,00	27,57	7,03	31,43
5,24	27,06	7,14	34,05
6,04	28,15	6,49	34,50
7,00	31,33	5,31	32,73

Conform acestor date experimentale, rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac au drept component de bază fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Conținutul de azot în produse crește până la $\text{pH} = 6$, apoi se micșorează. Produsele obținute în domeniul optim de pH ($\text{pH} = 4,5-6$), conțin și clorură de amoniu, ceea ce nu deranjează în cazul utilizării lor ca îngrășăminte complexe primare cu microelementul cupru [131].

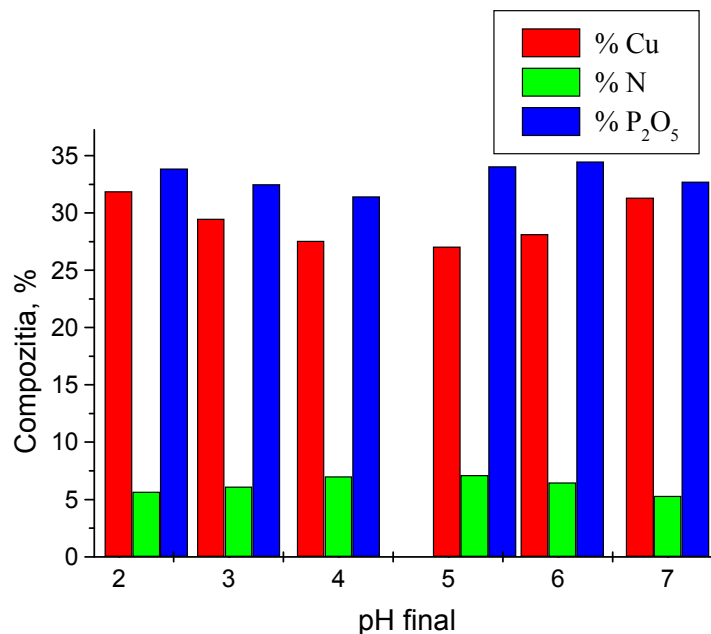


Figura 6. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} , la 35°C, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

4.5. STUDII DE DIFRACTIE RX

Produsele obținute au fost supuse analizei de difracție RX. Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

Difractograma produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6$, temperatura 35°C este prezentată în figura 7 [132].

Modelul se potrivește cu cel standard pentru $\text{CuNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ din baza de date JCPDF 88-1126. Parametrii celulei sunt: $a = 8,667 \text{ \AA}$, $b = 7,531 \text{ \AA}$, $c = 7,405 \text{ \AA}$, iar volumul celulei unitare este $V = 483,333 \text{ \AA}^3$. Produsul are o structură stratificată. Atomii de cupru leagă structura tetraedrică a PO_4^{3-} și moleculele de apă prin straturi paralele cu planul yz al celulei unitare. Cationii NH_4^+ se află în spațiul dintre straturi, pe care le unesc prin legăturile de hidrogen $\text{N-H}\cdots\text{O}$.

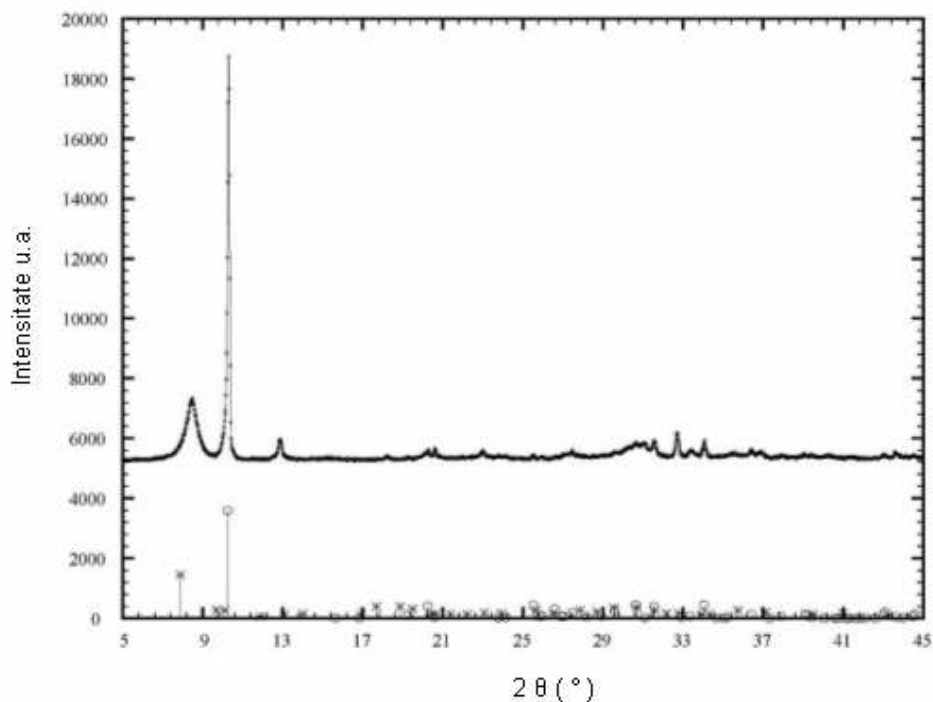


Figura 7. Difractograma produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6$, temperatura 35°C

Compararea difractogramei cu cele din literatură [133] confirmă că produsul obținut are drept component principal fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

4.6. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției, produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6$, temperatura 35°C) a fost supus unor studii termice și termogravimetrice (figura 8).

Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000°C , termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 3 și 5,5 mg, iar intervalul de temperatură

studiat a fost 30-550 °C. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 10 °C/min [124, 125].

Procesul decurge în trei etape. Prima etapă, în intervalul de temperatură 160-230°C, este caracterizată prin pierderi de masă de circa 9%, determinate de eliminarea apei de cristalizare. A doua etapă, în intervalul de temperatură 230-340°C, este caracterizată prin pierderi de masă de circa 9%, determinate de pierderea amoniacului. A treia etapă, în intervalul de temperatură 340-450°C, este caracterizată prin pierderi de masă de circa 5%, determinate de eliminarea apei de constituție la transformarea fosfatului în pirofosfat de cupru [134].

Efectele termice ce apar la 165°C, 320°C și 420°C, corespund eliminării apei de cristalizare, a amoniacului din fosfatul de cupru-amoniu, respectiv transformării fosfatului de cupru în pirofosfat de cupru.

Concluzionând, studiile termice și termogravimetrice arată că produsul obținut prin tratarea soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac corespunde fosfatului de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [135].

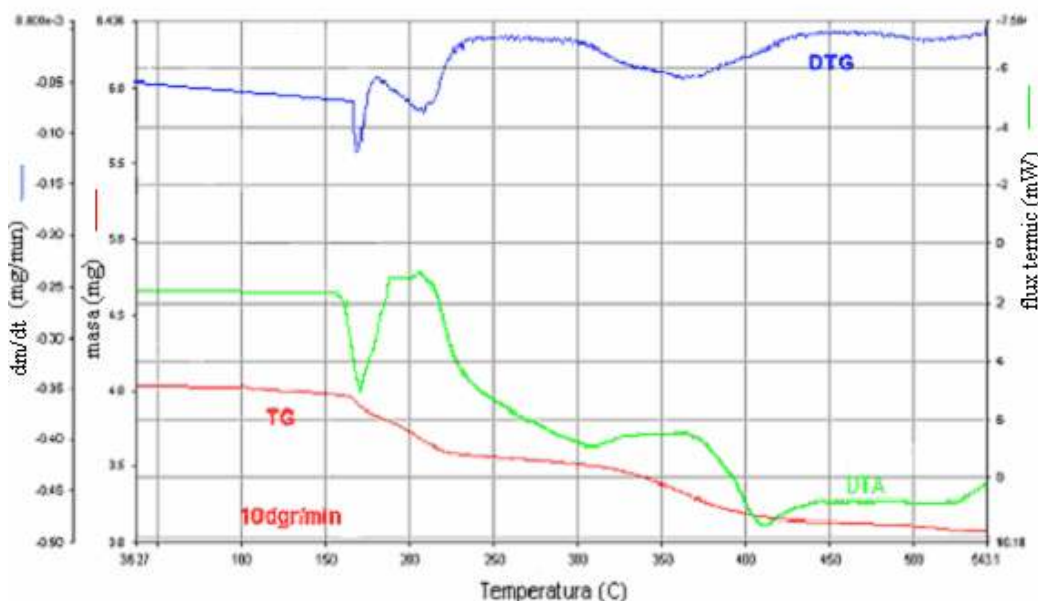


Figura 8. Curbele TG, DTG și DTA pentru produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6$, temperatura 35°C

4.7. STUDII SPECTROSCOPICE FT-IR

Investigațiile spectroscopice FT-IR au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral 4000-400 cm^{-1} cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127].

Cu ajutorul spectrului FT-IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ (tabelul 7). Spectrul FTIR pentru produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6$, temperatura 35°C) este prezentat în figura 9 [132].

Tabelul 7. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrul FT-IR

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
PO_4^{3-}	1010, 940, 610-500
NH_4^+	3030, 1400-1430
H_2O	3100, 1600

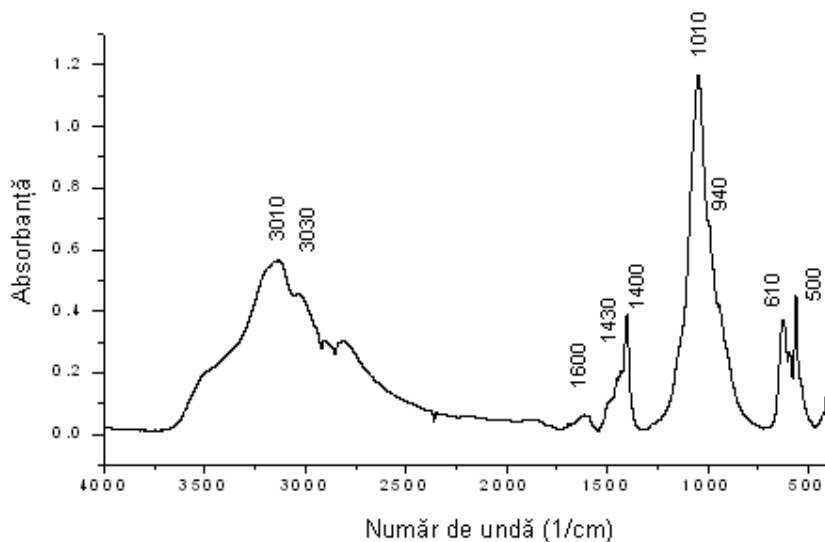


Figura 9. Spectrul FT-IR pentru produsul obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6$, temperatura 35°C

Cu ajutorul spectrului FT-IR prezentat în figura 9 s-au stabilit numerele de undă corespunzând vibrațiilor de întindere ale grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ . Se

observă prezența vibrației de întindere pentru legătura O-H la 1600 cm^{-1} și între $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, ceea ce implică prezența apei de cristalizare. Vibrațiile observate la 2900 și $1400\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor N-H din NH_4^+ . Combinarea vibrațiilor de întindere ale apei și ale grupării N-H se observă în peak-ul larg, cuprins între 3400 și 2900 cm^{-1} . Peak-ul de absorbție observat la 1010 cm^{-1} este atribuit vibrației de întindere asimetrice a grupării PO_4^{3-} , iar peak-ul ascuțit de la 940 cm^{-1} este atribuit vibrației de întindere simetrice a grupării PO_4^{3-} . Benzile de absorbție puternice cuprinse între $610\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de deformare caracteristice grupării PO_4^{3-} .

Compararea rezultatelor obținute cu cele din literatura de specialitate [133], confirmă faptul că produsul obținut prin tratarea soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac corespunde fosfatului de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

4. 8. STUDII SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument, care are caracteristicile :

- rezoluția $3,5\text{ nm}$ cu electroni secundari;
- mărirea de 300.000 ori;
- examinarea probelor neconductive (ceramice, biologice, medicale etc.) se poate face în vid redus (până la 130 Pa) cu electroni retroîmprăștiați (mărire maximă de 5000 de ori);
- analize chimice cantitative locale pe baza spectrului caracteristic(EDS) de raze X la elementele cuprinse între bor și uraniu, cu limita de detecție $0,01\%$ [128-130].

În figurile 10, 11, 12 și 13 sunt prezentate aspectul unei granule din produsul analizat, diagrama compoziției chimice a unei granule, spectrul EDS (de raze X) a elementelor pe microaria analizată, respectiv mapele de distribuție ale elementelor pe suprafața analizată.

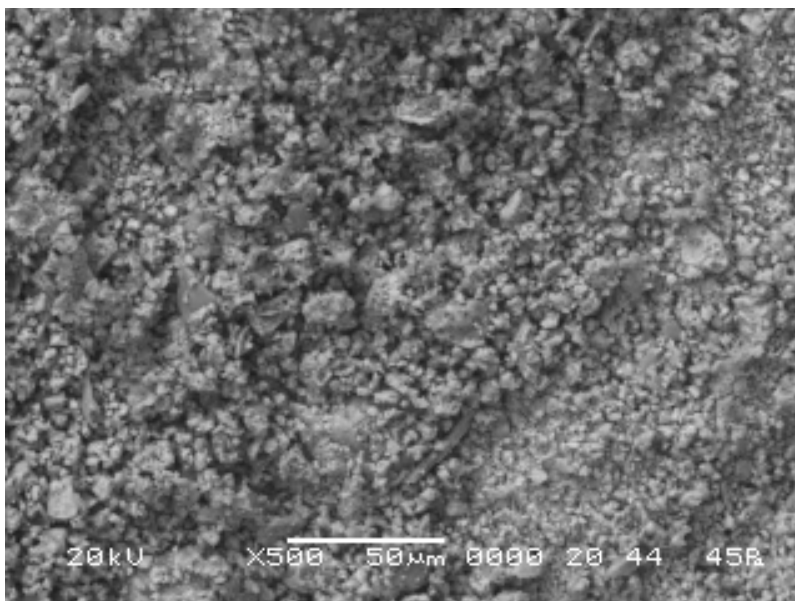


Figura 10. Aspectul suprafeței unei granule de $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

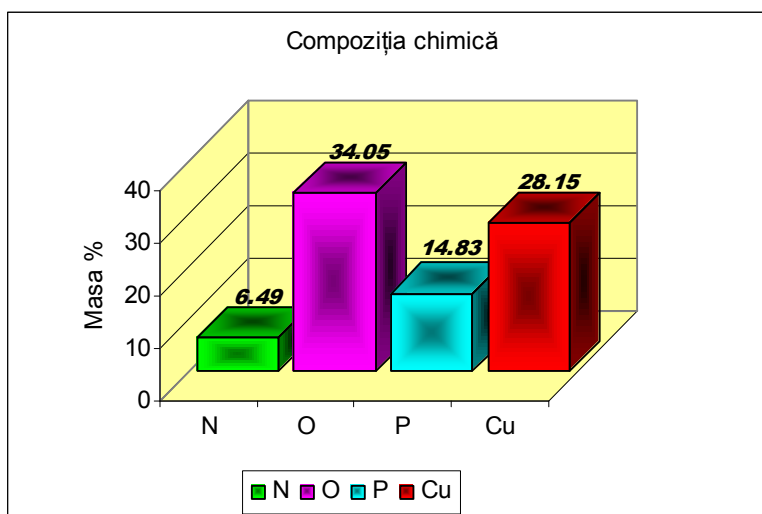


Figura 11. Diagrama compoziției chimice a unei granule de $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj se observă aspectul suprafețelor granulelor, spectrele de raze X care arată prezența elementelor pe microaria analizată și diagrama compoziției chimice pe granula din fiecare compus sintetizat.

În cazul fosfatului de cupru-amoniu, se observă că particulele sunt de formă neregulată, aglomerată, în care predomină forma alungită, cu dimensiuni submicronice. Morfologia particulelor asigură un grad relativ ridicat de împachetare în cazul compactizării prin presare. Segmentul analizat este de $50\mu\text{m}$ [132].

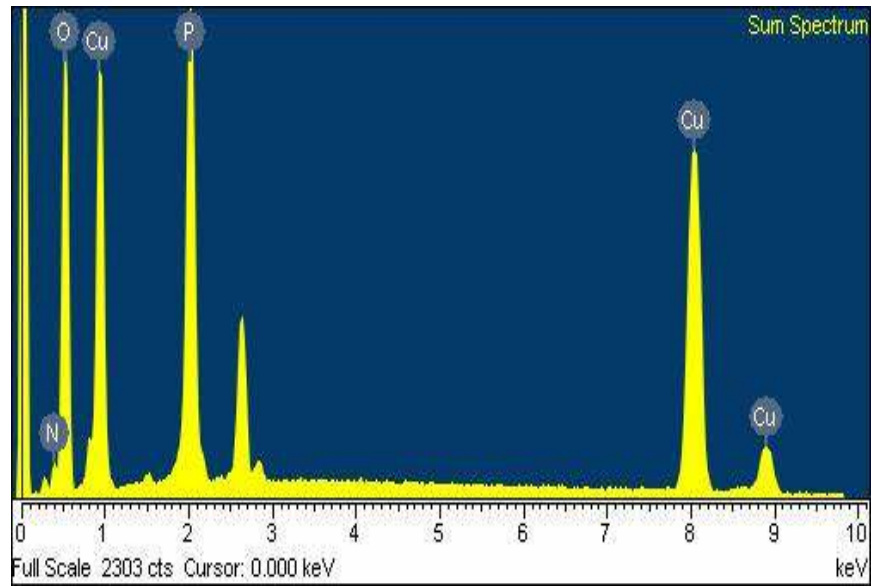


Figura 12. Spectrul EDS (de reze X) a elementelor pe microaria analizată

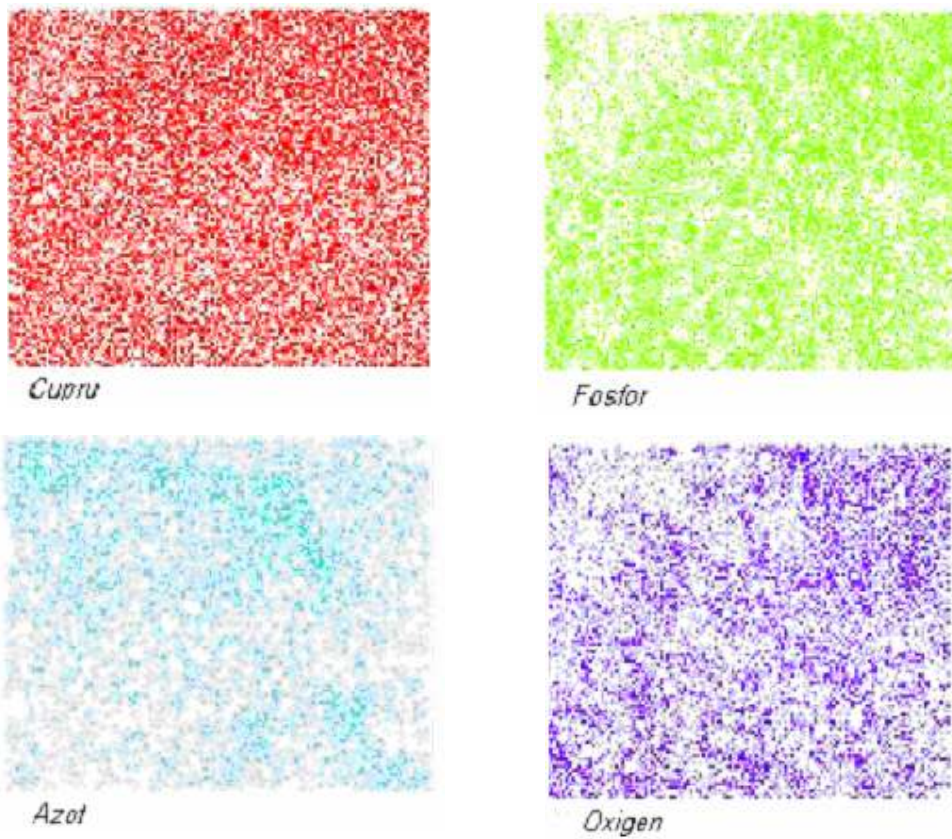


Figura 13. Mapele de distribuție ale elementelor pe microaria analizată

4.9. CONCLUZII

Fosfatul de cupru-amoniu se poate obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de clorură de cupru. Între raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a cuprului din soluțiile de clorură de cupru au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha \approx 100\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6$, temperatura 35°C , durata procesului de 40 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM arată că produsul obținut în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac reprezintă fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Prin acest procedeu se poate valorifica elementul cupru din soluții, respectiv ape reziduale, în produsul util fosfat de cupru-amoniu.

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE FIER(II)-AMONIU

5.1. GENERALITĂȚI

Fosfatul de fier(II)-amoniu se poate folosi ca îngrășământ complex primar cu microelementul fier, la obținerea îngrășămintelor solide cu microelementul fier [1,2] și ca fosfat tehnic [10].

Fosfatul de fier(II)-amoniu conține fierul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante. Pentru obținerea fosfatului de fier(II)-amoniu, ca sursă de fier se pot utiliza deșeuri industriale sau soluții reziduale.

În această lucrare sunt prezentate cercetările de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu prin prelucrarea soluțiilor reziduale de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac [136].

5.2. MODUL DE LUCRU

La un volum bine determinat de soluție de sulfat feros, cu un conținut de 390 g/l Fe^{2+} , sub agitare continuă, s-a adăugat fosfat diamoniacal soluție saturată, pentru realizarea unui raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Fe^{2+} = 1,02:1$ [117]. Masa de reacție s-a neutralizat cu amoniac (soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$, ținând cont de amoniacul adăugat. Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat analizorul pH/ion METTLER TOLEDO Elveția. Produsul precipitat, separat prin filtrare, s-a uscat în etuvă, la 70°C [136].

În filtrat s-a determinat conținutul de fier rezidual, iar produsele solide au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză de difracție RX, analiză spectroscopică FT-IR, analiză termogravimetrică și microscopie electronică (SEM).

Conținutul de fier din filtrat și produsul finit s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SPECTR AA 110 [137, 138].

Conținutul de azot amoniacal și pentoxid de fosfor din produsul finit s-au determinat cu ajutorul spectrofotometrului VARIAN CARY 50 Probe [139, 140].

Investigațiile spectroscopice FT-IR a produselor obținute au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral $4000-400\text{ cm}^{-1}$ cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127].

Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

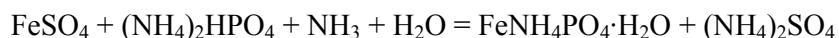
Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000°C , termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 2,5 și 12,5 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost $25-500^\circ\text{C}$. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 7, 10 și $12^\circ\text{C}/\text{min}$ [124, 125].

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument [128-130].

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul programelor „Origin 5.0”, „Table Curve 2D” și „Table Curve 3D”.

5.3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A FIERULUI DIN SOLUȚII

Procesul de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu, prin prelucrarea soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac, are la bază reacția:



Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat feros, în vederea realizării unui grad maxim de separare a fierului din soluție [136].

5.3.1. pH-ul masei de reacție

Deoarece pH-ul masei de reacție reprezintă parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a acesteia, s-a determinat dependența pH-ului de raportul molar și masic $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 8 și figura 14.

Tabelul 8. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ (molar și masic), pentru o soluție cu un conținut de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

Nr. probei	pH	$\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$			
		NH_3 adăugat		NH_3 total	
		molar	masic	molar	masic
1.	3,56	0	0	2,040	0,619
2.	3,57	0,032	0,010	2,072	0,629
3.	3,60	0,043	0,013	2,083	0,632
4.	3,62	0,053	0,016	2,093	0,635
5.	3,64	0,064	0,019	2,104	0,638
6.	3,67	0,075	0,023	2,115	0,642
7.	3,70	0,085	0,026	2,125	0,645
8.	3,72	0,096	0,029	2,136	0,648

Tabelul 8. Continuare

9.	3,75	0,107	0,032	2,147	0,651
10.	3,78	0,117	0,035	2,157	0,654
11.	3,85	0,128	0,038	2,168	0,657
12.	3,90	0,139	0,042	2,179	0,661
13.	3,92	0,149	0,045	2,189	0,664
14.	3,96	0,160	0,048	2,200	0,667
15.	4,09	0,171	0,052	2,211	0,671
16.	4,23	0,182	0,055	2,222	0,674
17.	4,45	0,192	0,058	2,232	0,677
18.	4,86	0,203	0,061	2,243	0,680
19.	5,48	0,214	0,065	2,254	0,684
20.	5,72	0,224	0,068	2,264	0,687
21.	5,92	0,235	0,071	2,275	0,690
22.	6,10	0,246	0,075	2,286	0,694
23.	6,30	0,257	0,078	2,297	0,697
24.	6,50	0,267	0,081	2,307	0,700
25.	6,73	0,278	0,084	2,318	0,703
26.	7,00	0,289	0,088	2,329	0,707
27.	7,35	0,299	0,090	2,339	0,709
28.	7,65	0,310	0,094	2,350	0,713
29.	7,85	0,321	0,097	2,361	0,716
30.	8,01	0,331	0,100	2,371	0,719
31.	8,14	0,342	0,104	2,382	0,723
32.	8,23	0,353	0,107	2,393	0,726
33.	8,31	0,364	0,110	2,404	0,729
34.	8,39	0,374	0,113	2,414	0,732
35.	8,44	0,385	0,117	2,425	0,736
36.	8,49	0,396	0,120	2,436	0,739
37.	8,54	0,407	0,123	2,447	0,742
38.	8,58	0,417	0,126	2,457	0,745
39.	8,62	0,428	0,130	2,468	0,749

Tabelul 8. Continuare

40.	8,65	0,439	0,133	2.479	0.752
41.	8,68	0,450	0,136	2.490	0.755
42.	8,72	0,460	0,139	2.500	0.758
43.	8,74	0,471	0,143	2.511	0.762
44.	8,77	0,481	0,146	2.521	0.765
45.	8,80	0,492	0,149	2.532	0.768
46.	8,82	0,503	0,153	2.543	0.772

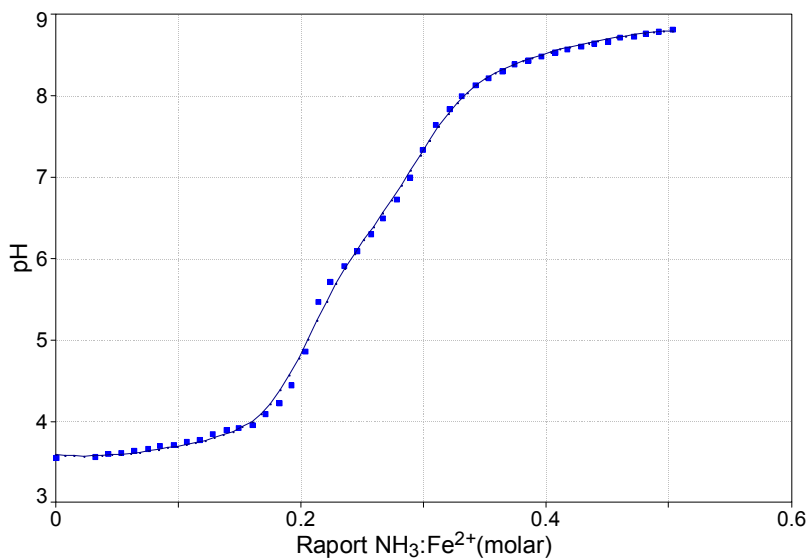


Figura 14. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ (molar) pentru o soluție cu un conținut de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

După adăugarea fosfatului diamoniacal, masa de reacție are $\text{pH} = 3,56$. Acesta reprezintă punctul de început al procesului de neutralizare cu amoniac a masei de reacție.

Datele experimentale demonstrează că între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ există o dependență bine definită. Curba trasată indică trei domenii: primul domeniu, până la un raport molar $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+} = 0,16:1$, corespunde unei creșteri lente a

pH-ului (pH = 3,56-3,96); al doilea domeniu, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ cuprins între (0,16-0,33):1, determină o creștere bruscă a pH-ului (pH = 3,96-8,01); în ultimul domeniu, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ mai mare de 0,33:1, pH-ul crește lent, către o valoare constantă. În acest domeniu crește presiunea parțială a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi de amoniac [136].

5.3.2. Gradul de separare a fierului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu din soluțiile de sulfat feros, prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, temperatura, concentrația soluției de sulfat feros, durata procesului) asupra gradului de separare a fierului [139-141].

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a fierului din soluție sunt prezentate în tabelul 9 și figura 15.

Gradul de separare a fierului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal (soluție saturată) este $\alpha = 70\%$.

Până la pH = 5,5, gradul de separare a fierului din soluție crește brusc. Între pH = (5,5-8,5), gradul de separare este maxim, iar la pH > 8,5, gradul de separare se micșorează brusc [131, 136].

Tabelul 9. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

pH	3,56	4,51	5,64	6,42	7,49	8,26	8,69	8,90
α (%)	70	88,25	98,6	99,9	99,9	99,9	91,3	71,25

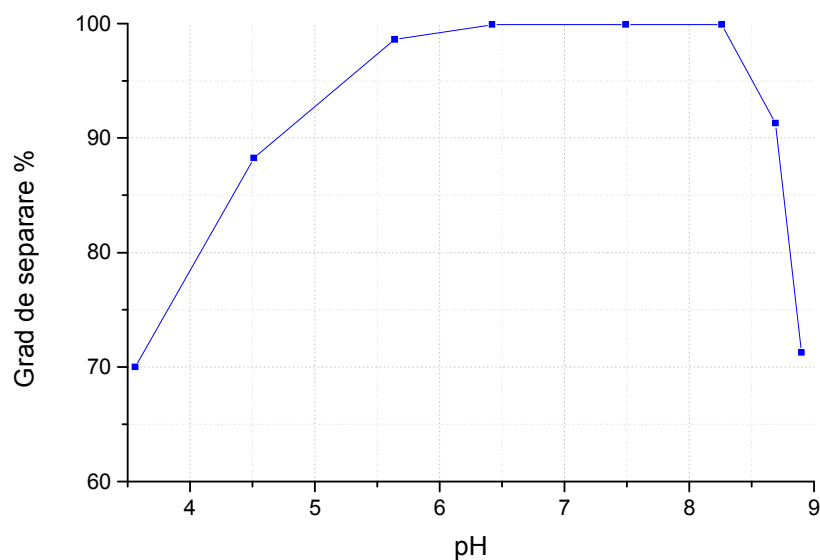


Figura 15. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

b. raportul molar $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$

Gradul maxim de separare a fierului din soluție corespunde unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+} = (0,22-0,42):1$ (tabelul 10 și figura 16).

Tabelul 10. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție de 390 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

$\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$		α , %	$\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$		α , %
masic	molar		masic	molar	
0	0	70	0,092	0,305	99,9
0,058	0,194	88,25	0,107	0,354	99,9
0,066	0,220	98,6	0,136	0,450	91,3
0,079	0,260	99,9	0,162	0,535	71,25

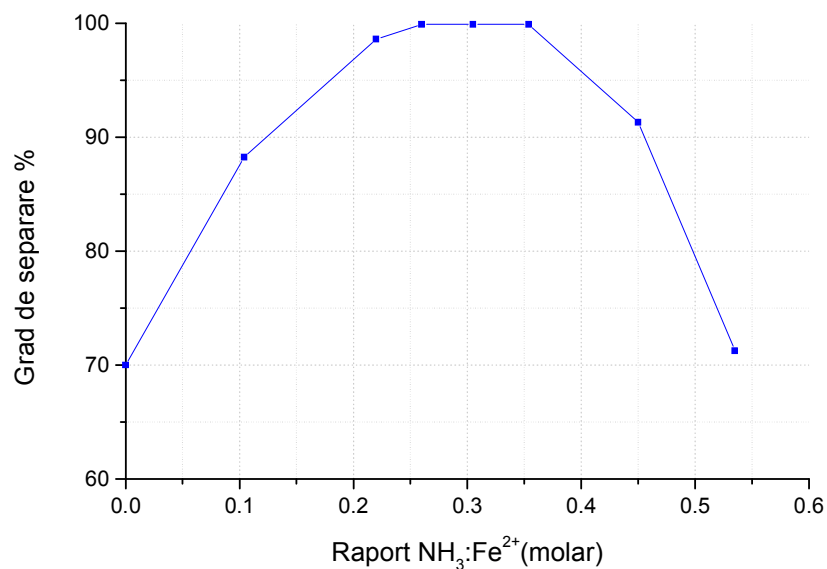


Figura 16. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ (molar), pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la 35°C.

c. concentrația fierului

Datele experimentale privind influența concentrației Fe^{2+} din soluție asupra gradului de separare a fierului sunt redată în tabelul 11 și figura 17 [142-146].

Tabelul 11. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de concentrația fierului, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Concentrația Fe^{2+} , g/l	25	49	98	195	390
α , %	99,98	99,94	99,94	99,98	99,98
pH	7,51	7,39	7,41	7,43	7,49

Datele experimentale arată că, la pH-ul optim ($\text{pH} \approx 7,5$) și temperatura de 35°C, gradul de separare a fierului din soluție este maxim, indiferent de concentrația fierului din soluție (în limitele studiate).

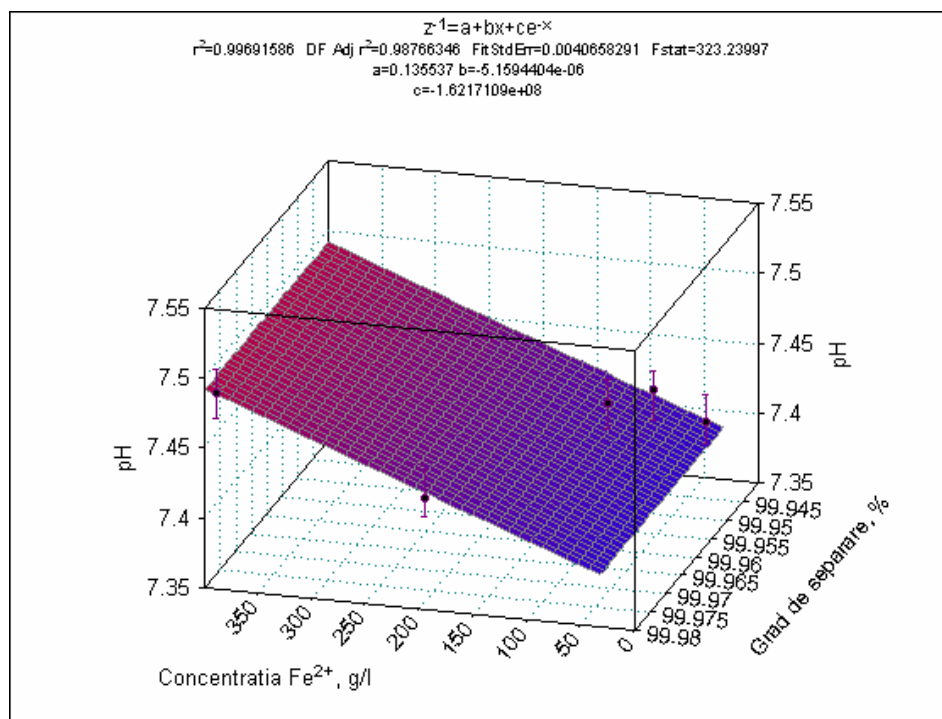


Figura 17. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de concentrația fierului, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim

d. temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a cuprului din soluție sunt prezentate în tabelul 12 și figura 18.

Tabelul 12. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Temperatura, °C	20	25	35	55	75
α , %	99,94	99,94	99,98	99,98	99,94
pH	7,41	7,51	7,43	7,48	7,44

Conform acestor date experimentale, rezultă că, la pH-ul optim, gradul de separare a fierului este maxim și nu depinde de temperatură (în limitele studiate). Se

consideră temperatura optimă de 35°C, deoarece la această temperatură se obține un precipitat cristalin, care se decantează și se filtrează ușor.

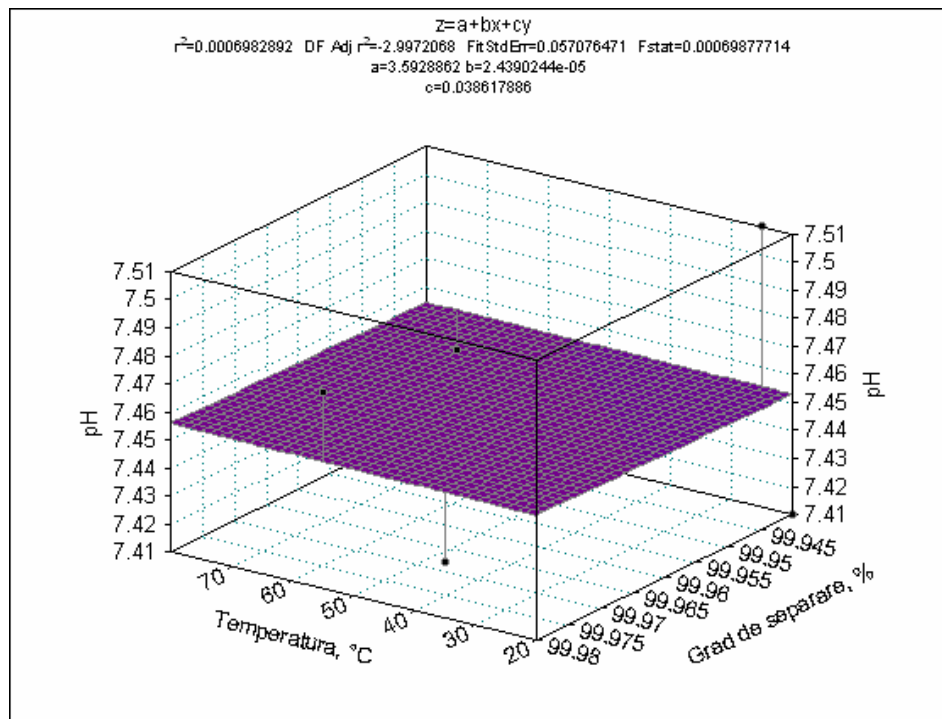


Figura 18. Dependența gradului de separare (α) a fierului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

e. durata procesului

Cercetările experimentale au arătat că, în condițiile optime de pH, pentru obținerea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de aproximativ 50-60 minute.

5.3.3. Concluzii

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a fierului, respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 7,5$, temperatura 35°C, durata procesului de 50-60 minute.

5.4. STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A PRODUSELOR OBȚINUTE

Datele experimentale referitoare la compoziția chimică a unor produse obținute la tratarea soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac sunt prezentate în tabelul 13 și figura 19.

Tabelul 13. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 390 g/l Fe^{2+} , la 25°C, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

pH-ul final	Compoziție, %		
	Fe	N	P ₂ O ₅
3,56	29,15	7,03	37,88
4,51	29,05	7,14	37,50
5,64	28,95	7,42	37,43
6,42	27,55	7,45	37,55
7,49	29,50	7,24	37,90
8,26	29,65	7,31	37,78

Conform acestor date experimentale, rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac au drept component de bază fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

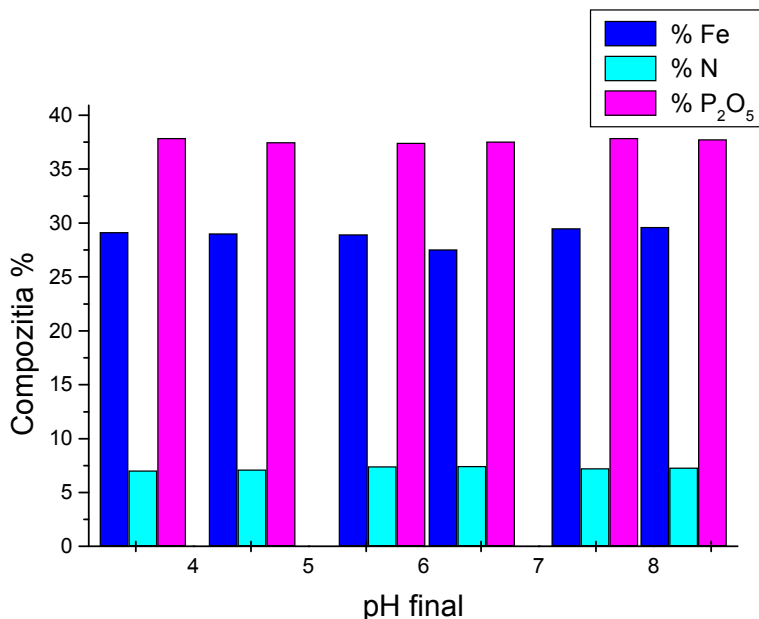


Figura 19. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 390 g/l Fe^{2+} , la 25°C, la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

5.5. STUDII DE DIFRACTIE RX

Produsele obținute au fost supuse analizei prin difracție RX. Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

Difractograma pentru fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 7,5$, temperatura 35°C, este prezentată în figura 20. Modelul se potrivește cu cel standard pentru $\text{FeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ din baza de date JCPDF 45-0424. Prin indexarea datelor din difractogramă, se observă că produsul cristalizează în sistem ortorombic, cu următorii parametri: $a = 5,660 \text{ \AA}$, $b = 8,825 \text{ \AA}$, $c = 4,826 \text{ \AA}$, și volumul celulei unitare $V = 241,056 \text{ \AA}^3$.

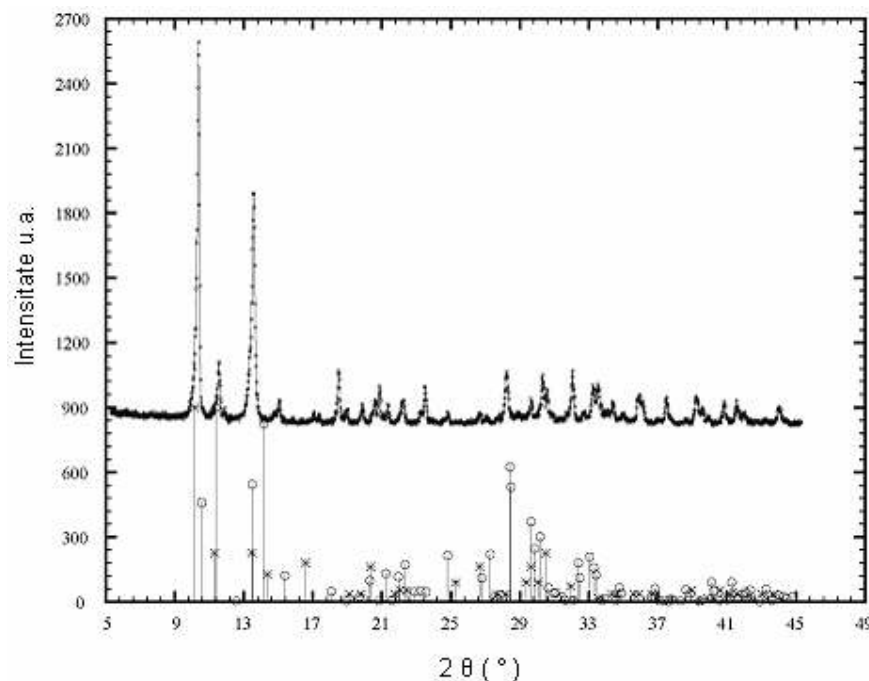


Figura 20. Difractograma produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 7,5$, temperatura 35°C .

Compararea difractogramei cu cele din literatură [147] confirmă că produsul obținut are drept component principal fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

5.6. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției, produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 7,5$, temperatura 35°C), a fost supus unor studii termice și termogravimetrice (figura 21).

Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000°C , termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 6,5 și 9 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost $65\text{-}500^\circ\text{C}$. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă

dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 10 °C/min [124, 125].

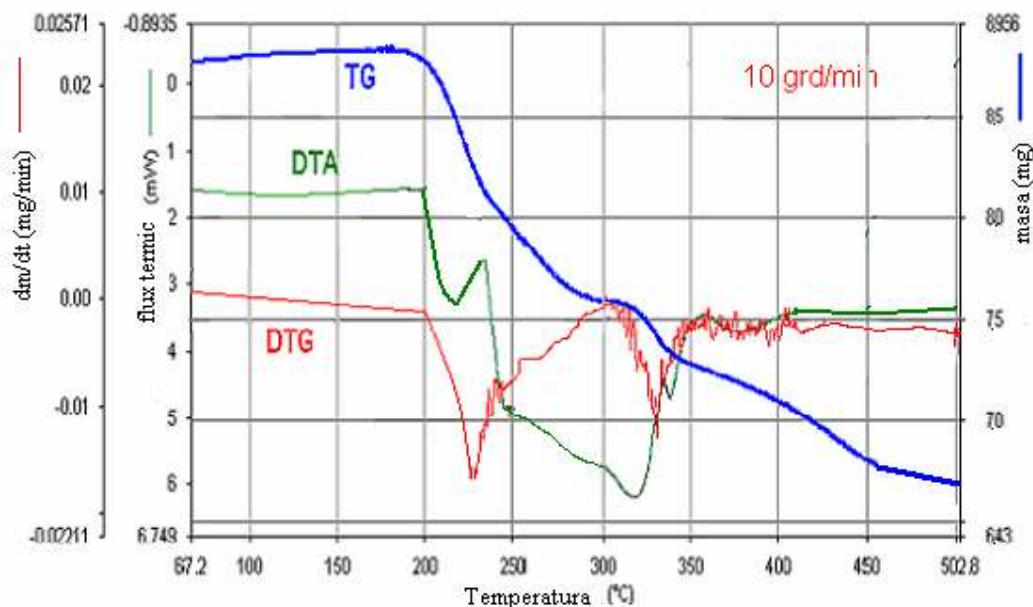


Figura 21. Curbele TG, DTG și DTA pentru produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 7,5$, temperatura 35°C.

Produsul este stabil până la 195°C. În intervalul de temperatură 195-320°C, produsul pierde apa de cristalizare. Până la temperatura de 450°C se elimină amoniacul. De la 450°C la 540°C are loc transformarea fosfatului în pirofosfat, prin pierderea apei de constituție. Concluzionând, studiile termice și termogravimetrice arată că produsul obținut prin tratarea soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac corespunde fosfatului de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [148].

5.7. STUDII SPECTROSCOPICE FT-IR

Investigațiile spectroscopice FT-IR au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral 4000-400 cm^{-1} cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127].

Cu ajutorul spectrului FT-IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ (tabelul 14). Spectrul FT-IR pentru

produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 7,5$, temperatura 35°C), este prezentat în figura 22.

Tabelul 14. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrul FT-IR

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
PO_4^{3-}	1030, 940, 720, 610-500
NH_4^+	3230, 1450-1430
H_2O	3400-3100, 1620

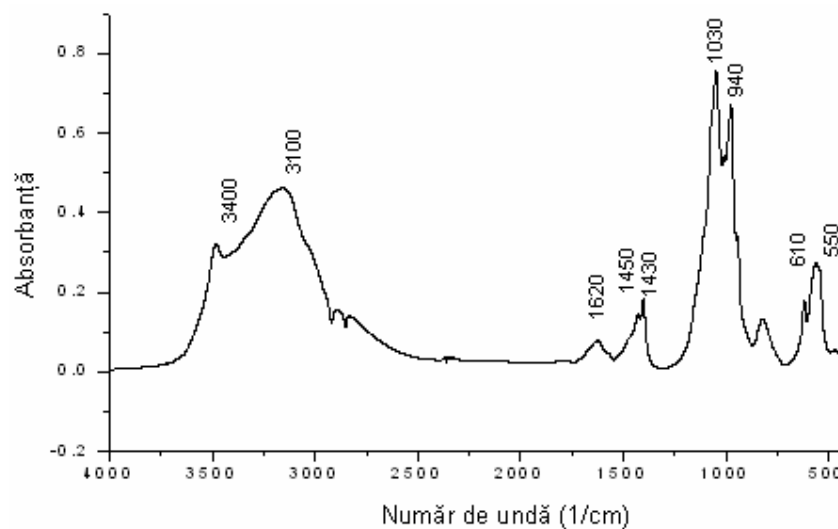


Figura 22. Spectrul FT-IR pentru produsul obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 7,5$, temperatura 35°C

Compararea rezultatelor obținute cu cele din literatura de specialitate [147], confirmă faptul că produsul obținut corespunde fosfatului de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Cu ajutorul spectrului FT-IR prezentat în figura 22 s-au stabilit numerele de undă corespunzând vibrațiilor de întindere ale grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ . Se observă prezența vibrației de întindere pentru legătura O-H la 1620 cm^{-1} și între $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, ceea ce implică prezența apei de cristalizare. Vibrațiile observate la 2897 și $1460\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor N-H din NH_4^+ . Combinarea vibrațiilor de întindere ale apei și ale grupării N-H se observă în peak-ul

larg, cuprins între 3400 și 2897 cm^{-1} . Peak-ul de absorbție observat la 1030 cm^{-1} este atribuit vibrației de întindere asimetrică a grupării PO_4^{3-} , iar peak-ul ascuțit de la 970 cm^{-1} este atribuit vibrației de întindere simetrică a grupării PO_4^{3-} . Benzile de absorbție puternice cuprinse între 610–500 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de deformare caracteristice grupării PO_4^{3-} .

5. 8. STUDII SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument, care are caracteristicile :

- rezoluția 3,5 nm cu electroni secundari;
- mărirea de 300.000 ori;
- examinarea probelor neconductive (ceramice, biologice, medicale etc.) se poate face în vid redus (până la 130 Pa) cu electroni retroîmprăștiați (mărire maximă de 5000 de ori);
- analize chimice cantitative locale pe baza spectrului caracteristic(EDS) de raze X la elementele cuprinse între bor și uraniu, cu limita de detecție 0,01 %. [128-130].

În figurile 23, 24, 25 și 26 sunt prezentate aspectul unei granule din produsul analizat, diagrama compoziției chimice a unei granule, spectrul EDS (de raze X) a elementelor pe microaria analizată, respectiv mapele de distribuție ale elementelor pe suprafața analizată.

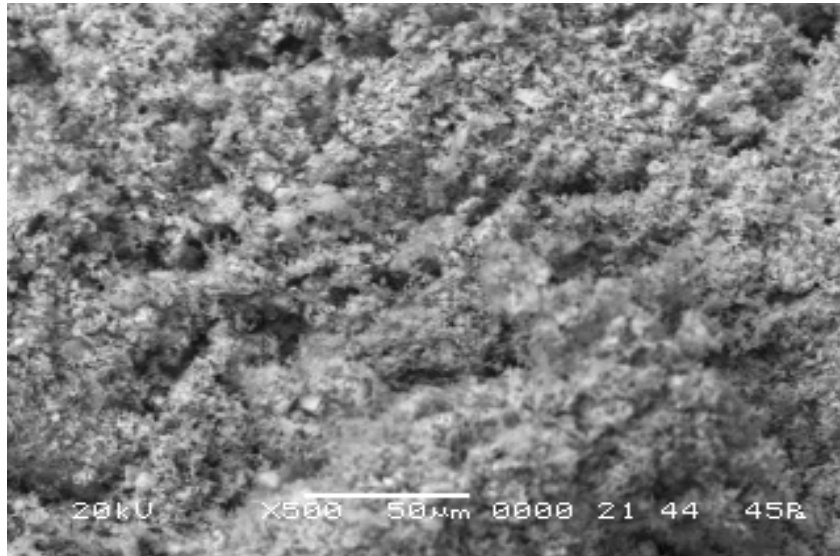


Figura 23. Aspectul suprafeței unei granule de $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

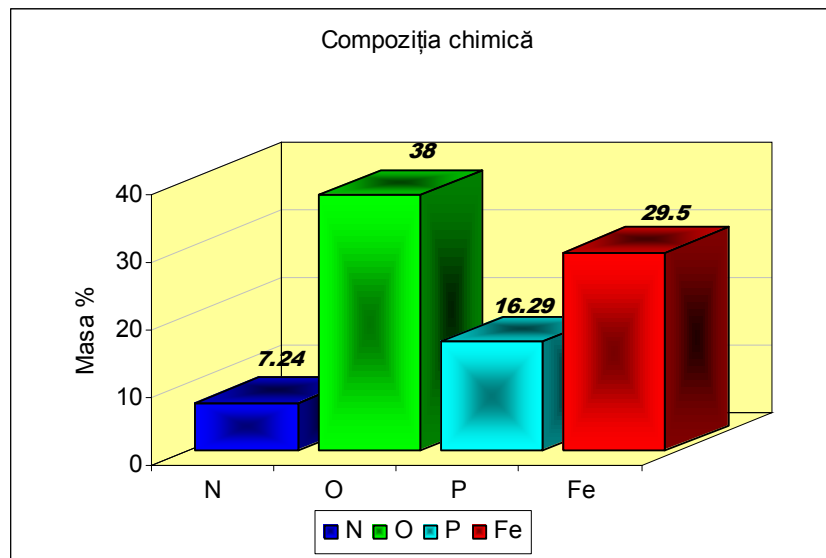


Figura 24. Diagrama compoziției chimice a unei granule de $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

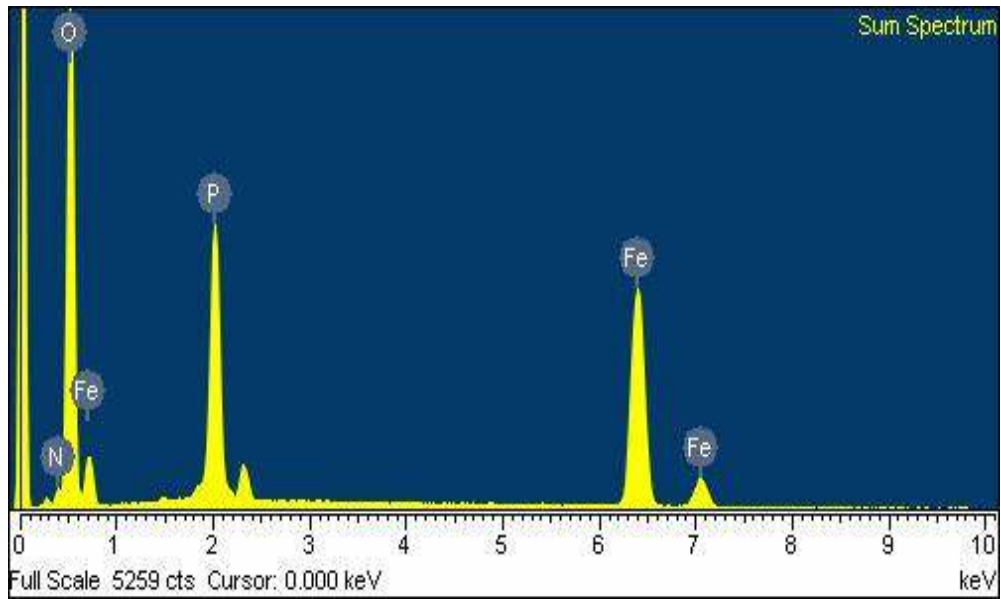


Figura 25. Spectrul EDS (de reze X) a elementelor pe microaria analizată

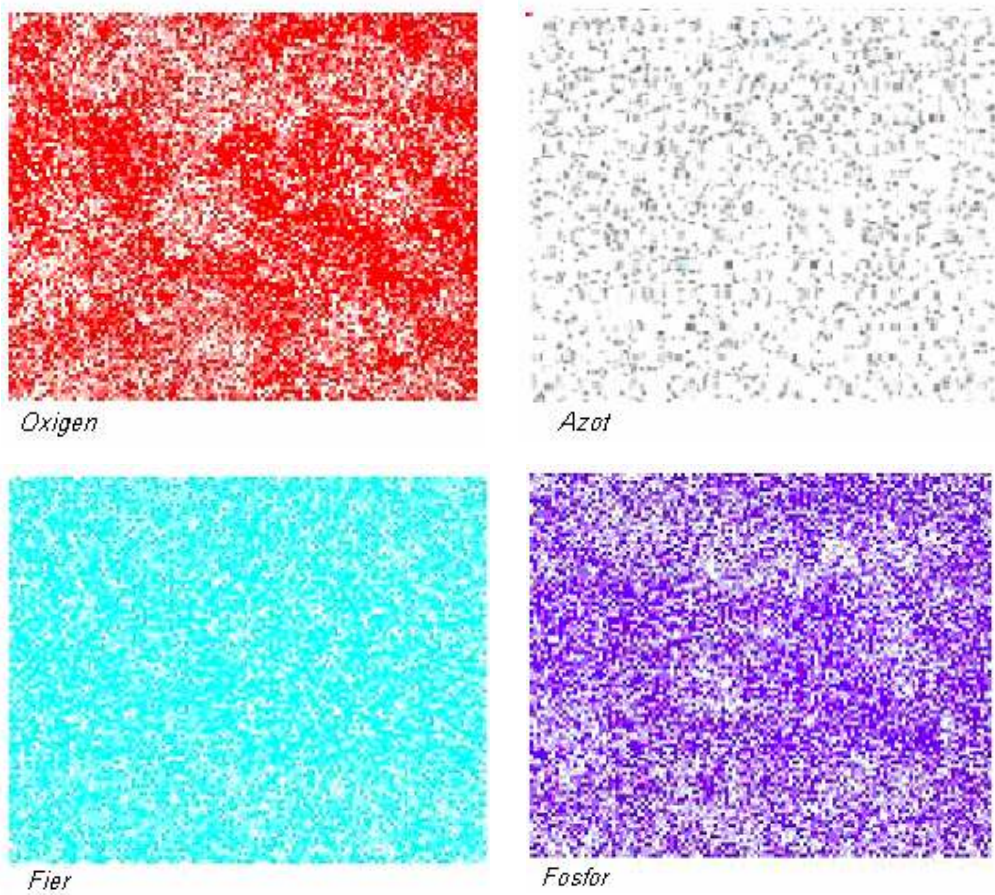


Figura 26. Mapele de distribuție ale elementelor pe microaria analizată

Cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj se observă aspectul suprafețelor granulelor, spectrele de raze X care arată prezența elementelor pe microaria analizată și diagrama compoziției chimice pe granula din fiecare compus sintetizat.

În cazul fosfatului de fier(II)-amoniu, se observă că particulele sunt de formă neregulată, aglomerată, în care predomină forma alungită, cu dimensiuni submicronice. Morfologia particulelor asigură un grad relativ ridicat de împachetare în cazul compactizării prin presare. Segmentul analizat este de 50 μ m, la o mărire de 500x [149].

5.9. CONCLUZII

Fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se poate obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat feros. Între raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a fierului din soluțiile de sulfat feros au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a fierului, respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 7,5$, temperatura 35°C, durata procesului de 50-60 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM, arată că produsul obținut în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac reprezintă fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Prin acest procedeu se poate valorifica elementul fier din soluții, respectiv ape reziduale, în produsul util fosfat de fier(II)-amoniu.

CAPITOLUL VI

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A FOSFAȚILOR DE CUPRU ȘI FIER-AMONIU DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE CUPRU ȘI FIER

6.1. GENERALITĂȚI

Fosfatul de cupru-amoniu și fosfatul de fier(II)-amoniu se pot folosi ca îngrășăminte complexe primare cu microelementul cupru, respectiv fier, la obținerea îngrășămintelor solide cu microelementul cupru, respectiv fier și ca fosfat tehnic [10].

Fosfații de cupru-amoniu, respectiv de fier(II)-amoniu conțin microelementul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante. Pentru obținerea acestor fosfați, ca sursă de microelemente se pot utiliza deșeuri industriale sau soluții reziduale [2, 5, 10].

În această lucrare sunt prezentate cercetările de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu și de fier(II)-amoniu prin prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac [131].

6.2. MODUL DE LUCRU

La un volum bine determinat de soluție de clorură de cupru și fier, cu un conținut de 125 g/l Cu^{2+} și 390 g/l Fe^{2+} , sub agitare continuă, s-a adăugat fosfat diamoniacal soluție saturată, pentru realizarea unui raport molar

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) = 1,02:1$. Masa de reacție s-a neutralizat cu amoniac (soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$, ținând cont de amoniacul adăugat. Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat analizorul pH/ion METTLER TOLEDO Elveția. Produsul precipitat, separat prin filtrare, s-a uscat în etuvă, la 70°C [136-138].

În filtrat s-a determinat conținutul de fier rezidual, iar produsele solide au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză de difracție RX, analiză spectroscopică FT-IR, analiză termogravimetrică și microscopie electronică (SEM).

Conținutul de cupru și fier din filtrat și produsul finit s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SPECTR AA 110 [139, 140]. Conținutul de azot amoniacal și pentoxid de fosfor din produsul finit s-au determinat cu ajutorul spectrofotometrului VARIAN CARY 50 Probe.

Investigațiile spectroscopice FT-IR a produselor obținute au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral 4000-400 cm^{-1} cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127]. Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126, 150, 151].

Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000 °C, termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răciri rapide cu 200 °C/min. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 2,5 și 12,5 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost 25-500 °C. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 7, 10 și 12 °C/min [124, 125].

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument [128-130].

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul programelor „Origin 5.0”, „Table Curve 2D” și „Table Curve 3D”.

6.3. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A CUPRULUI ȘI FIERULUI DIN SOLUȚIE

6.3.1. pH-ul masei de reacție

Soluția reziduală cu conținut de clorură de cupru (152 g/l Cu^{2+}) și clorură feroasă (390 g/l Fe^{2+}) s-a tratat cu fosfat diamoniacal la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Cu}^{2+}+\text{Fe}^{2+}) = 1,02:1$ și apoi s-a neutralizat cu amoniac.

La prelucrarea cu amoniac a masei de reacție s-a urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$, întrucât pH-ul este parametrul de control al procesului.

Datele experimentale obținute sunt redate în tabelul 15 și figura 27 [131].

După adăosul fosfatului diamoniacal, masa de reacție are $\text{pH}=5,03$, acesta reprezentând punctul de plecare al neutralizării cu amoniac. Se observă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$. Odată cu creșterea raportului $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$, se constată o mărire lentă a pH-ului până la $\text{pH}= 5,21$ și la $\text{pH}>8,00$, iar în intervalul $\text{pH}= 5,21-8,00$, creșterea este bruscă. La $\text{pH}>8,00$, mărirea raportului $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+}+\text{Fe}^{2+})$ determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi însemnate de amoniac.

Tabelul 15. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ (molar și masic), pentru o soluție cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} și 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

Nr. probei	pH	$\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$			
		NH ₃ adăugat		NH ₃ total	
		molar	masic	molar	masic
1.	5,03	0	0	2,040	0,619
2.	5,06	0,021	0,006	2,061	0,625
3.	5,08	0,043	0,013	2,083	0,632
4.	5,21	0,064	0,019	2,104	0,638

Tabelul 15. Continuare

5.	5,47	0,085	0,026	2,125	0,645
6.	5,67	0,096	0,029	2,115	0,642
7.	5,80	0,107	0,032	2,147	0,651
8.	6,06	0,128	0,038	2,168	0,657
9.	6,31	0,149	0,045	2,189	0,664
10.	6,53	0,171	0,052	2,211	0,671
11.	6,71	0,192	0,058	2,232	0,677
12.	7,01	0,214	0,065	2,254	0,684
13.	7,25	0,235	0,071	2,275	0,690
14.	7,40	0,257	0,078	2,297	0,697
15.	7,67	0,278	0,084	2,318	0,703
16.	7,82	0,299	0,090	2,339	0,709
17.	7,88	0,321	0,097	2,361	0,716
18.	8,00	0,342	0,104	2,382	0,723
19.	8,01	0,364	0,110	2,404	0,729
20.	8,11	0,385	0,117	2,425	0,736
21.	8,22	0,407	0,123	2,447	0,742
22.	8,30	0,428	0,130	2,468	0,749
23.	8,37	0,450	0,136	2,490	0,755
24.	8,39	0,471	0,143	2,511	0,762
25.	8,40	0,481	0,146	2,521	0,765

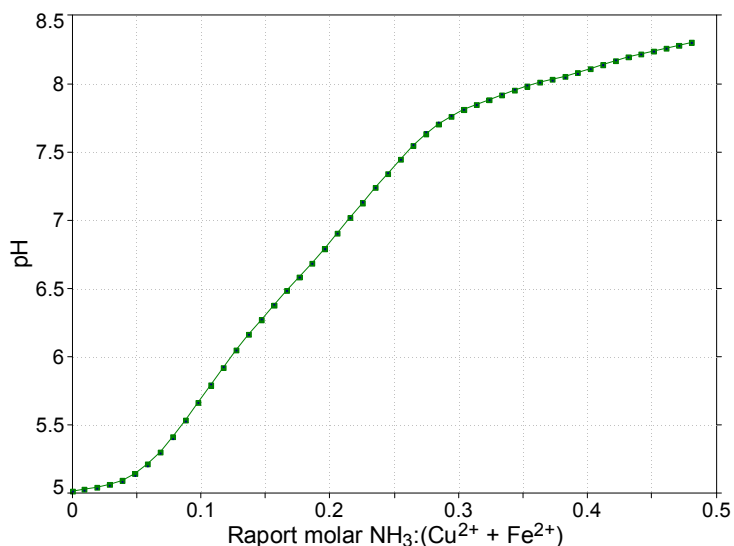


Figura 27. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ (molar), pentru o soluție cu un conținut de 152 g/l Cu^{2+} și 390 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

6.3.2. Gradul de separare a cuprului și fierului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a cuprului și fierului din soluția reziduală de cloruri sub formă de fosfați complecși de cupru și fier-amoniu, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul masei de reacție, concentrația soluției, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a cuprului și fierului.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a cuprului și fierului din soluție sunt prezentate în tabelul 16 și figura 28.

Gradul de separare a fierului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal (soluție saturată) este $\alpha = 97,7\%$.

Gradul de separare a cuprului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal (soluție saturată) este $\alpha = 99,87\%$.

Tabelul 16. Dependența gradului de separare (α) a fierului și cuprului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} și 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

pH	5,03	5,52	6,51	7,49	8,21
α Fe (%)	97,70	98,65	99,85	99,50	95,21
α Cu (%)	99,91	99,93	99,84	94,29	85,42

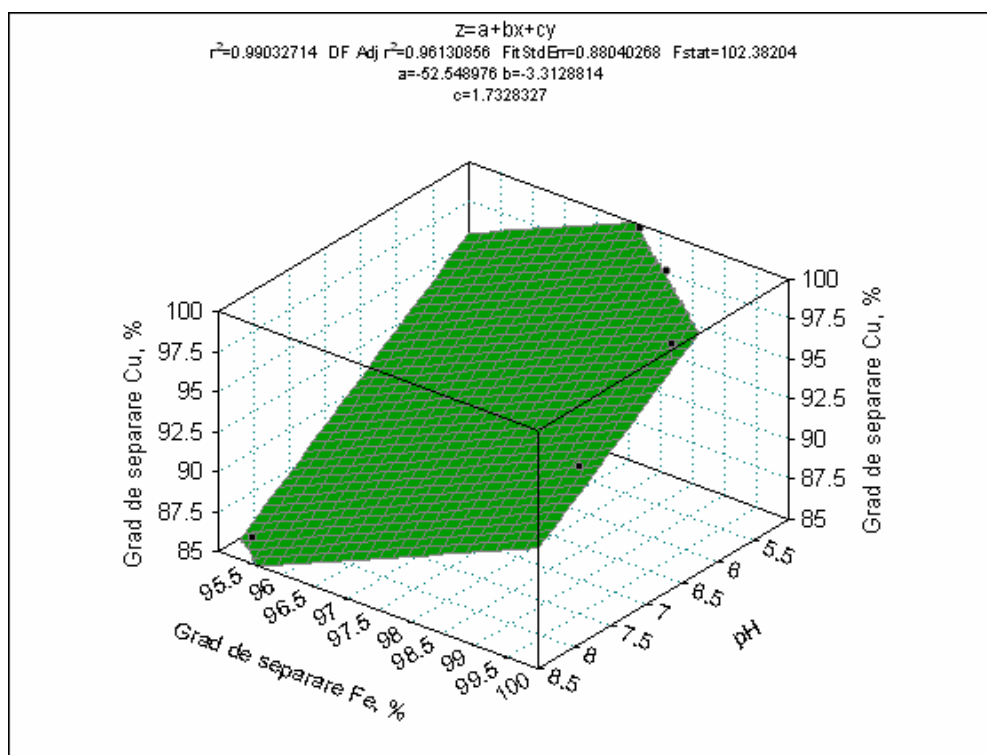


Figura 28. Dependența gradului de separare (α) a fierului și cuprului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 390 g/l Fe^{2+} și 152 g/l Cu^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

b. raportul molar $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+})$

Gradul maxim de separare a fierului și cuprului din soluție corespunde unui raport molar $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 0,17:1$ (tabelul 17 și figura 29), respectiv unui pH optim de 6,51.

Tabelul 17. Dependența gradului de separare (α) a fierului și cuprului din soluție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$ (masic și molar), pentru o soluție de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

$\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$		α Fe, %	α Cu, %
masic	molar		
0	0	97,70	99,91
0,086	0,026	98,65	99,93
0,170	0,051	99,85	99,84
0,260	0,079	99,50	94,29
0,406	0,122	95,21	85,42

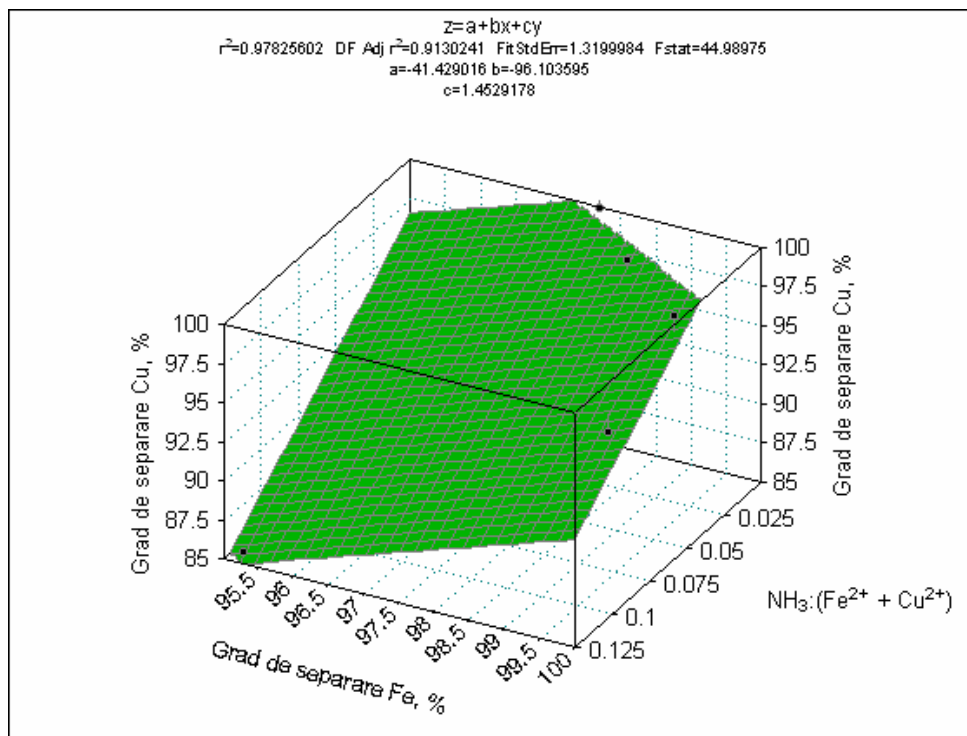


Figura 29. Dependența gradului de separare (α) a fierului și cuprului din soluție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$ (molar), pentru o soluție de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la 25°C.

c. temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a cuprului și fierului din soluție sunt prezentate în tabelul 18 și figura 30.

Tabelul 18. Dependența gradului de separare (α) a cuprului și fierului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la pH optim.

Temperatura, °C	20	25	35	55	75
α Fe, %	99,80	99,85	99,83	99,82	99,84
α Cu, %	99,78	99,84	99,81	99,84	99,80
pH	6,50	6,51	6,52	6,52	6,51

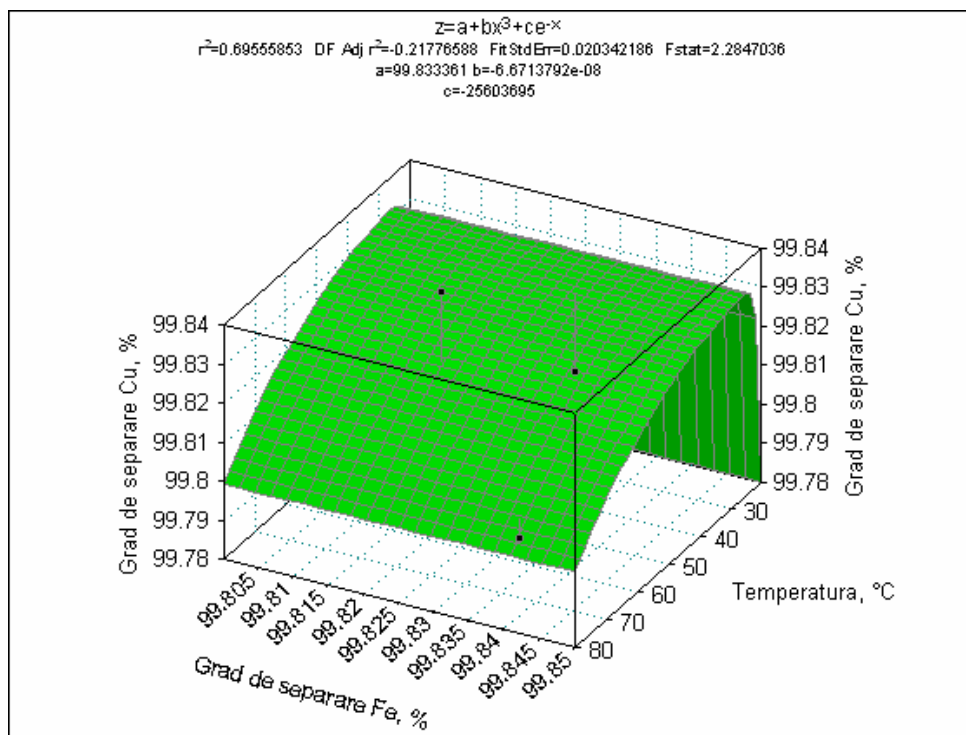


Figura 30. Dependența gradului de separare (α) a cuprului și fierului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, la pH optim.

Conform acestor date experimentale, rezultă că, la pH-ul optim, gradul de separare a cuprului și fierului este maxim și nu depinde de temperatură (în limitele studiate). Se consideră temperatura optimă de 35°C, deoarece la această temperatură se obține un precipitat cristalin, care se decantează și se filtrează ușor.

d. durata procesului

Cercetările experimentale au arătat că, în condițiile optime de pH, pentru obținerea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de aproximativ 55-65 minute.

6.3.3. Concluzii

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului și fierului, respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,5$, temperatura 35°C, durata procesului de 55-65 minute.

6.4. STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A PRODUSELOR OBȚINUTE

Datele experimentale referitoare la compoziția chimică a unor produse obținute la tratarea soluțiilor de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac sunt prezentate în tabelul 19 și figura 31.

Tabelul 19. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție, la 25°C.

pH-ul final	Compoziție, %			
	Fe	Cu	N	P_2O_5
5,03	23,22	9,96	12,03	37,45
5,52	23,84	10,30	12,14	35,50
6,51	23,06	12,65	11,42	34,43
7,49	22,58	9,16	11,45	36,55
8,21	20,91	9,26	12,24	36,90

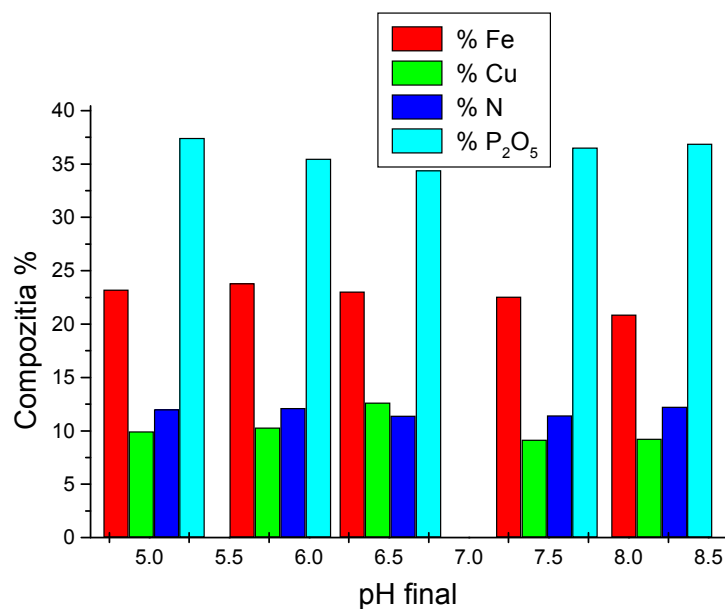


Figura 31. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 390 g/l Cu^{2+} și 152 g/l Fe^{2+} , la un raport molar $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție, la 25°C.

Conform acestor date experimentale, rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac au drept component de bază fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6.5. STUDII DE DIFRAȚIE RX

Produsele obținute au fost supuse analizei prin difracție RX . Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

Difractograma produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,5$, temperatura 35°C , este prezentată în figura 32.

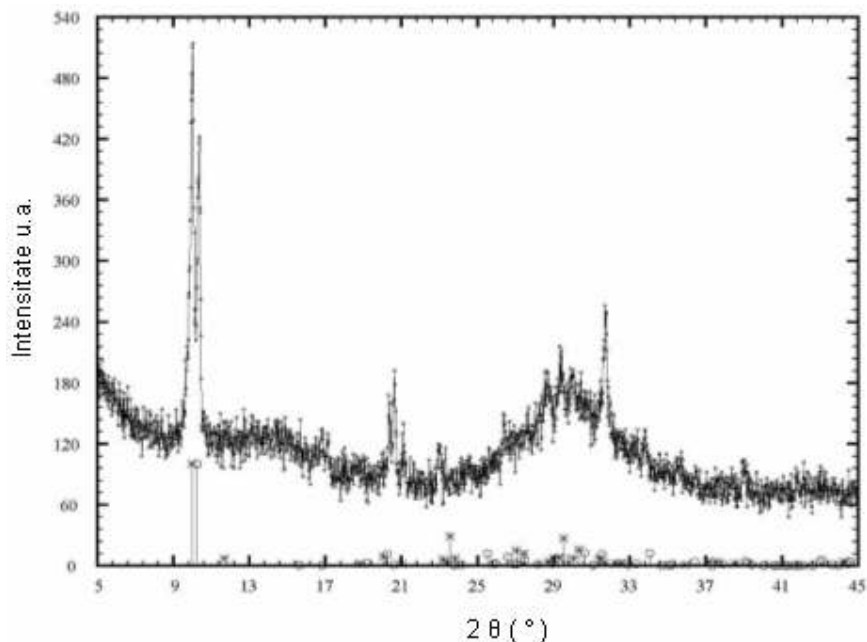


Figura 32. Difractograma produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,5$, temperatura 35°C

Produsul obținut este un amestec format din doi componenți, fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. În literatura de specialitate nu există date referitoare la acest amestec de compuși, astfel că difractograma obținută poate fi comparată doar cu difractogramele individuale ale celor doi compuși, constatându-se o similitudine între aceste difractograme.

6.6. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției, produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,5$, temperatura 35°C), a fost supus unor studii termice și termogravimetrice (figura 33).

Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000°C , termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu $200^\circ\text{C}/\text{min}$. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 2,5 și 4 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost $45\text{-}550^\circ\text{C}$. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. [124, 125]

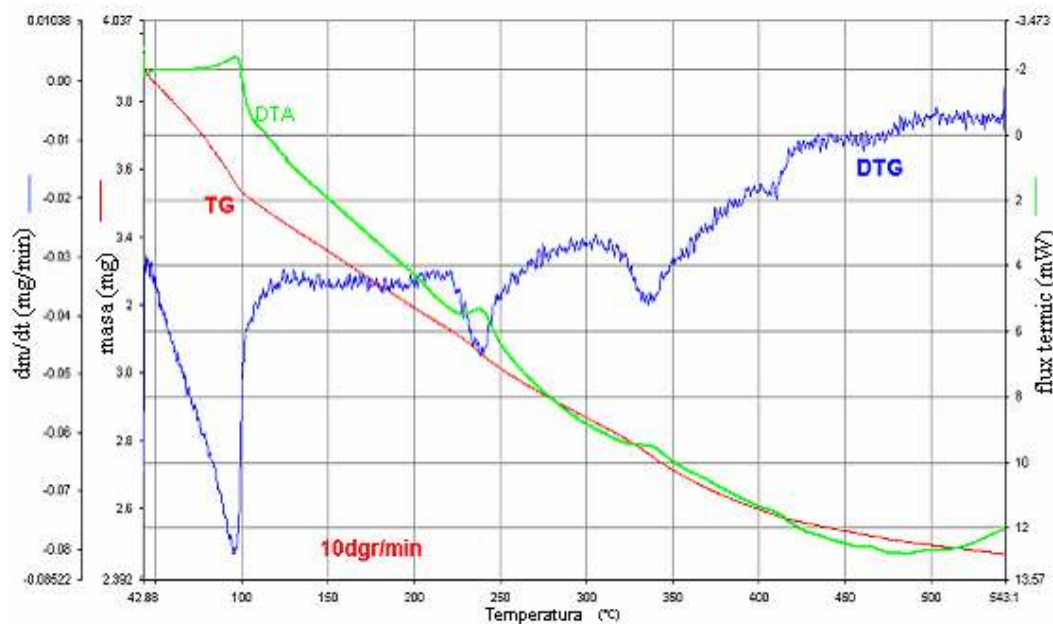


Figura 33. Curbele TG, DTG și DTA pentru produsul obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,5$, temperatura 35°C

Deoarece produsul obținut este un amestec format din doi componenți, fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, studiul etapelor de descompunere și atribuirile sunt mult mai complexe. În acest caz, se separă mult mai greu procesele, deoarece se suprapun etapele de descompunere existente în cazul fiecărui fosfat, având în vedere că avem un amestec. Are loc o pierdere continuă de masă pe tot intervalul de temperatură studiat.

6.7. STUDII SPECTROSCOPICE FT-IR

Investigațiile spectroscopice FT-IR au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127, 150, 151].

Cu ajutorul spectrului FT-IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ (tabelul 20). Spectrul FT-IR pentru produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : (\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,5$, temperatura 35°C), este prezentat în figura 26.

Tabelul 20. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrul FT-IR

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
PO_4^{3-}	1030, 940, 720, 610-500
NH_4^+	3230, 1450-1430
H_2O	3400-3100, 1620

Produsul obținut este un amestec format din doi componenți, fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. În literatura de specialitate nu există date referitoare la acest amestec de compuși, astfel că spectrul FT-IR obținut poate fi comparat doar cu spectrele individuale ale celor doi compuși, constatându-se o asemănare clară între acestea (figura 35).

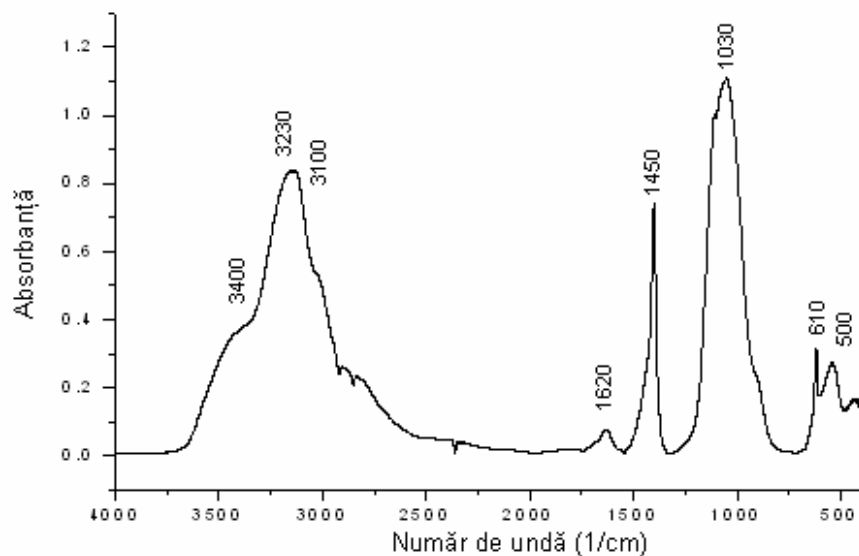


Figura 34. Spectrul FT-IR pentru produsul obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,5$, temperatura 35°C

În figura 35 sunt prezentate, comparativ, spectrele FT-IR ale fosfaților de metal-amoniu studiați.

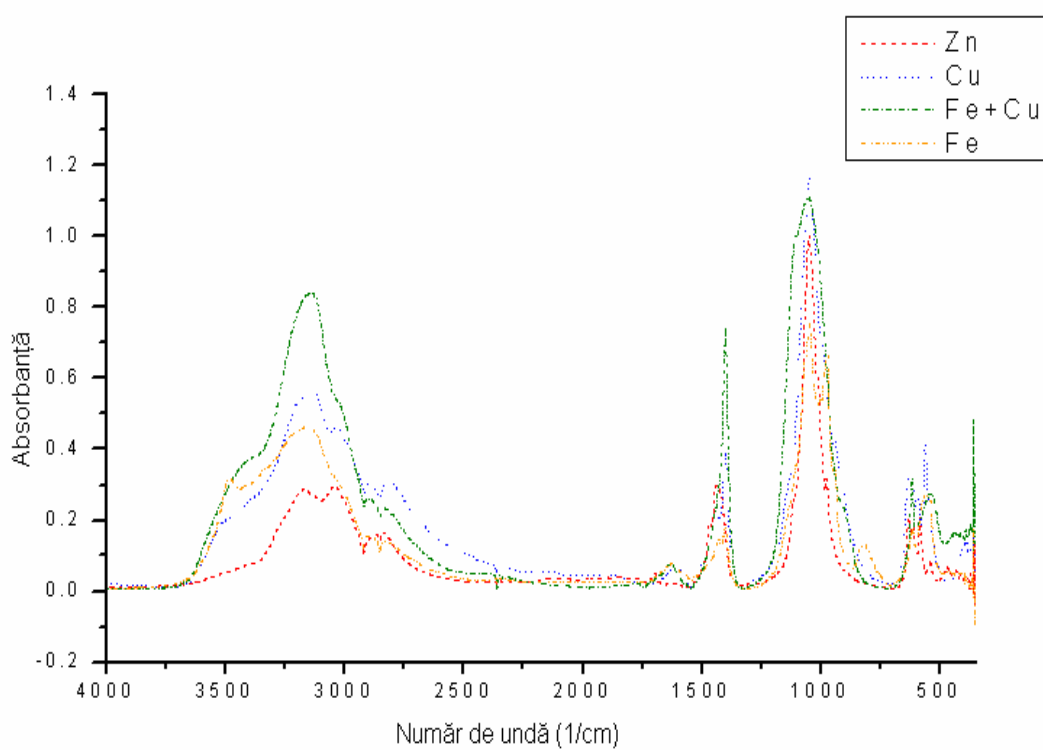


Figura 35. Spectrele FT-IR ale fosfaților de metal-amoniu studiați

6.8. STUDII SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument, care are caracteristicile :

- rezoluția 3,5 nm cu electroni secundari;
- mărirea de 300.000 ori;
- examinarea probelor neconductoare (ceramice, biologice, medicale etc.) se poate face în vid redus (până la 130 Pa) cu electroni retroîmprăștiați (mărire maximă de 5000 de ori);
- analize chimice cantitative locale pe baza spectrului caracteristic(EDS) de raze X la elementele cuprinse între bor și uraniu, cu limita de detecție 0,01 % [128-130].

În figurile 36, 37, 38 și 39 sunt prezentate aspectul unei granule din produsul analizat, diagrama compoziției chimice a unei granule, spectrul EDS (de raze X) a elementelor pe microaria analizată, respectiv mapele de distribuție ale elementelor pe suprafața analizată [149].

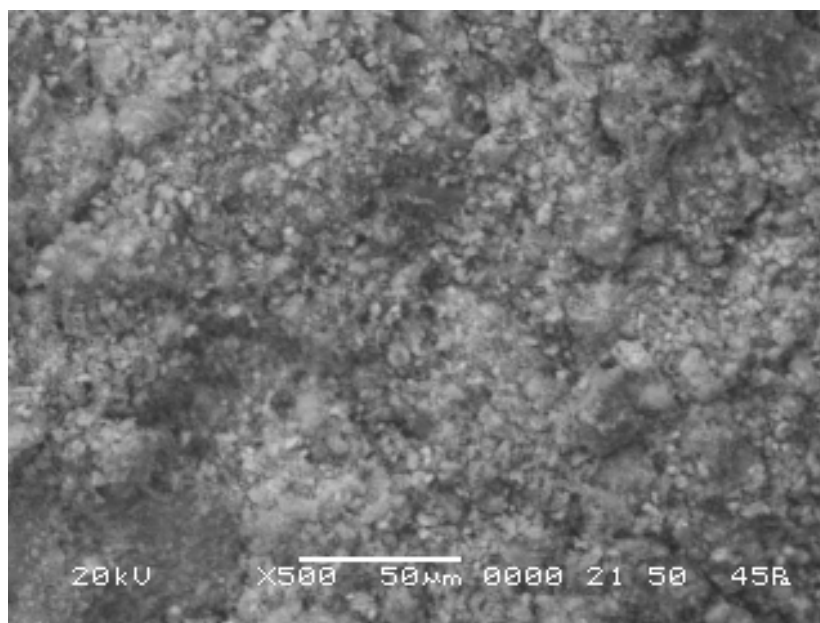


Figura 36. Aspectul suprafeței unei granule de fosfat de cupru-amoniu și fosfat de fier(II)-amoniu

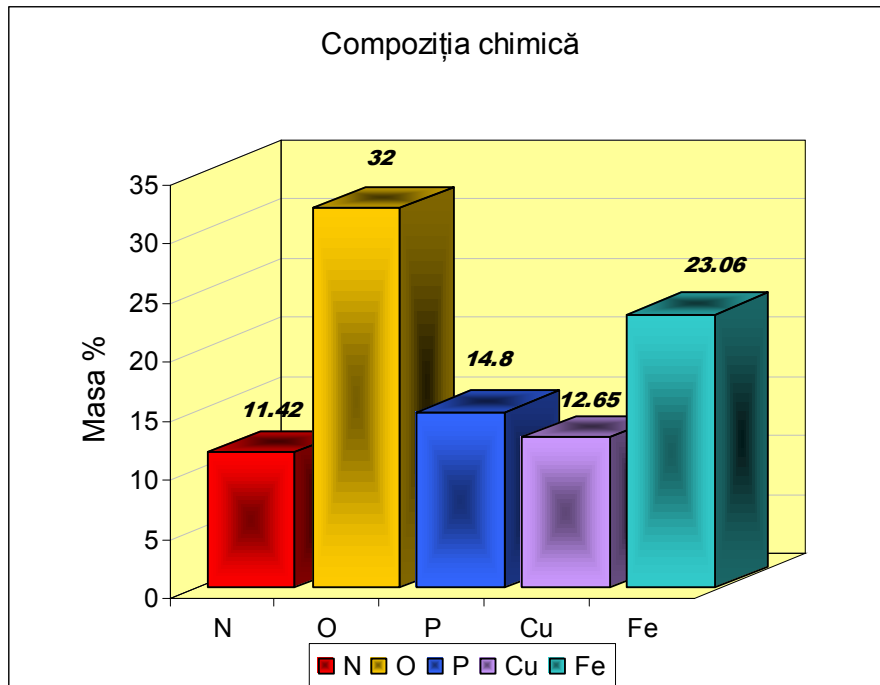


Figura 37. Diagrama compoziției chimice a unei granule de fosfat de cupru-amoniu și fosfat de fier(II)-amoniu

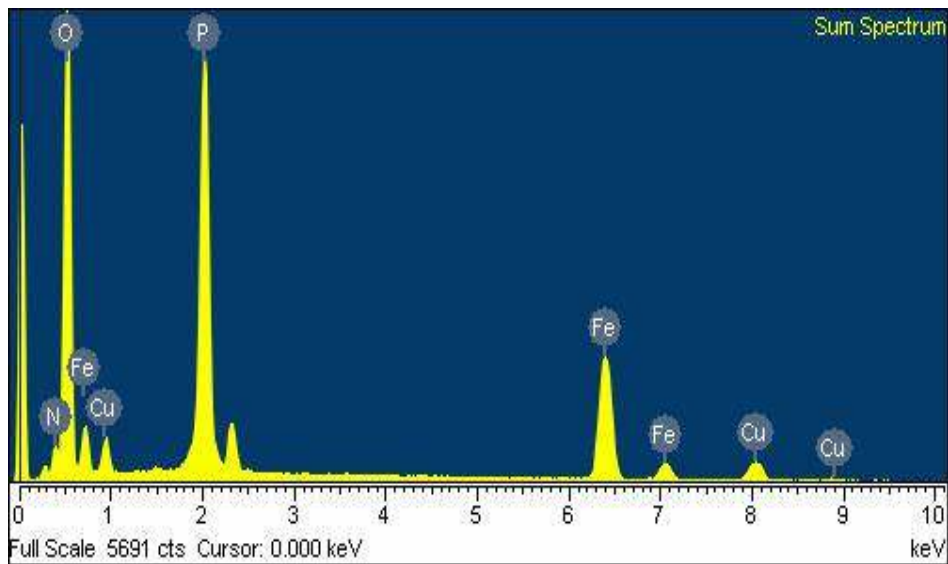


Figura 38. Spectrul EDS (de reze X) a elementelor pe microaria analizată

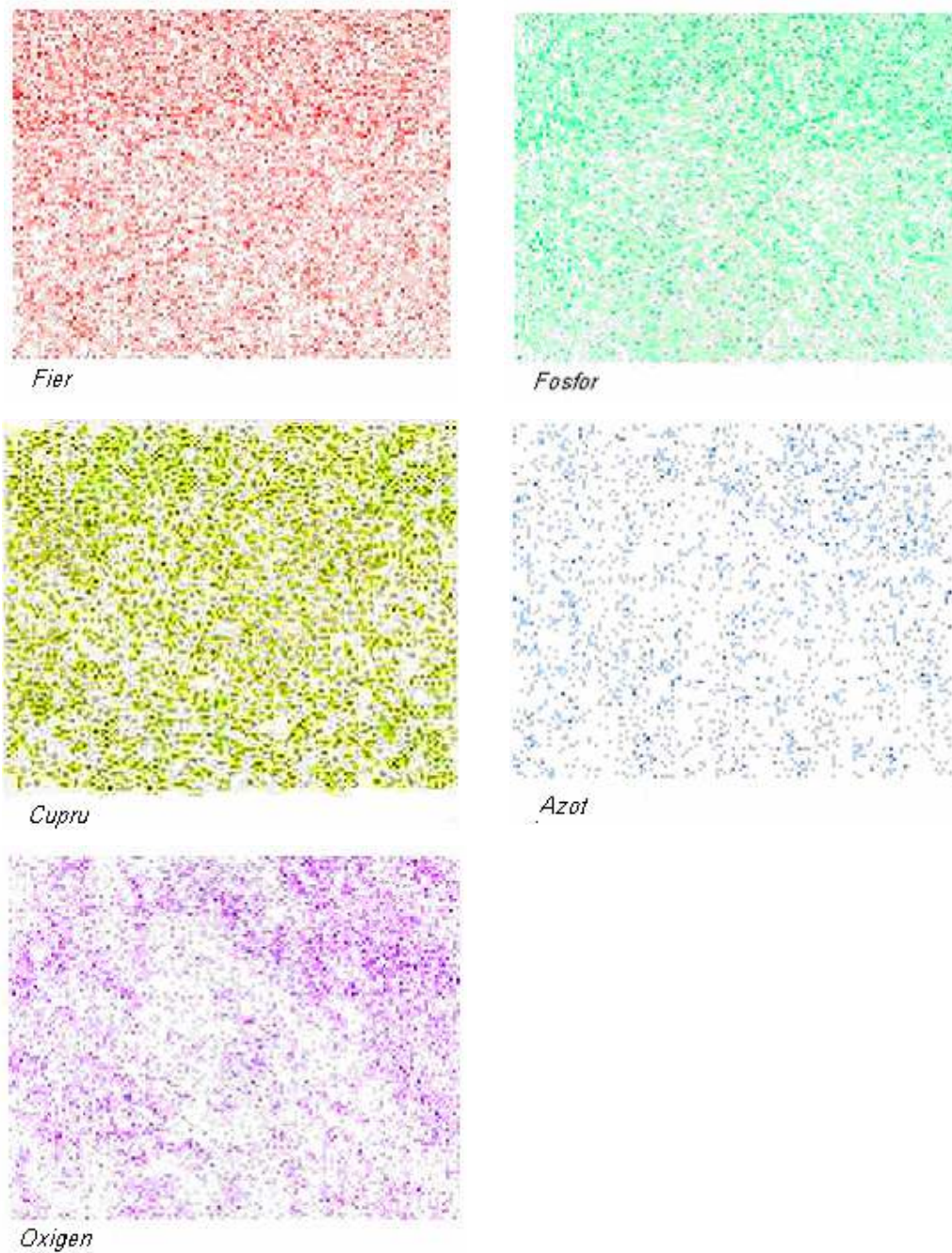


Figura 39. Mapele de distribuție ale elementelor pe microaria analizată

Cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj se observă aspectul suprafețelor granulelor, spectrele de raze X care arată prezența elementelor pe microaria analizată și diagrama compoziției chimice pe granula din fiecare compus sintetizat.

În cazul amestecului de fosfat de cupru-amoniu și fosfat de fier(II)-amoniu, se observă că particulele sunt de formă neregulată, aglomerată, în care predomină forma alungită, cu dimensiuni submicronice. Morfologia particulelor asigură un grad relativ ridicat de împachetare în cazul compactizării prin presare. Segmentul analizat este de 50 μ m, la o mărire de 500x [149, 152].

6.9. CONCLUZII

Prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de cupru și fier se pot obține produse al căror componenți principali sunt fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Datele experimentale arată că între raportul $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a fierului și cuprului din soluțiile de clorură de cupru și fier au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfaților de cupru-amoniu, respectiv de fier(II)-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului și fierului, respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,5$, temperatura 35°C, durata procesului de 55-65 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM arată că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Prin acest procedeu se pot valorifica elementele fier și cupru din soluții, respectiv ape reziduale, în produse utile de tipul fosfaților de metal-amoniu.

CAPITOLUL VII

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU DIN NĂMOLURI REZIDUALE CU CONȚINUT DE ZINC

7.1. GENERALITĂȚI

Fosfatul de zinc-amoniu prezintă importanță atât ca îngrășământ primar cu microelementul zinc [2], cât și ca fosfat tehnic [10]. La obținerea fosfatului de zinc-amoniu trebuie avută în vedere sursa de zinc.

În industria galvanică, după epuizarea băilor de zincare acidă, rezultă nămoluri reziduale concentrate în zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc-amoniu.

În această lucrare s-a urmărit extragerea ionilor de zinc din deșeuri, respectiv nămoluri reziduale provenite de la băi de zincare acidă și revalorificarea acestora sub formă de fosfat de zinc-amoniu [153].

7.2. MODUL DE LUCRU

Deșeul de zinc a fost analizat în prealabil în vederea stabilirii umidității și compoziției acestuia. O cantitate bine definită de deșeu (0,3 g) a fost tratată cu soluție de HCl concentrat. Masa de reacție a fost supusă fierberii până aproape la sec, apoi a fost adusă la balon cotat de 100 ml. Din soluție s-au determinat Zn, Fe, Cu, K și Na prin spectroscopie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică VARIAN Spectr. AA 110 [154].

Extragerea zincului din deșeu s-a realizat cu soluții de acid clorhidric de diferite concentrații (10%, 20%, 30%, 36%), prin agitare mecanică timp de 20 min. S-a utilizat un volum bine definit de acid (20 ml) și cantitatea stoechiometrică de nămol.

După agitare, masa de reacție s-a filtrat, iar din soluție s-a determinat concentrația zincului extras prin titrare cu EDTA, în prezență de eriocrom negru.

După ce s-au stabilit condițiile optime de extragere a zincului, soluția a fost tratată cu cantitatea stoechiometrică de fosfat diamoniacal și apoi neutralizată cu soluție amoniacală 25%, în vederea valorificării ionilor de zinc sub formă de fosfat de zinc-amoniu [155].

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, ținând cont de amoniacul adăugat. Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat analizorul pH/ion METTLER TOLEDO Elveția. Produsul precipitat, separat prin filtrare, s-a uscat în etuvă, la 70°C [153].

În filtrat s-a determinat conținutul de zinc rezidual, iar produsele solide au fost supuse unui studiu complex: analiză chimică, analiză de difracție RX, analiză spectroscopică FT-IR, analiză termogravimetrică și microscopie electronică (SEM).

Conținutul de zinc din filtrat și produsul finit s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând spectrofotometrul de absorbție atomică VARIAN SPECTR AA 110 [156-158].

Conținutul de azot amoniacal și pentoxid de fosfor din produsul finit s-au determinat cu ajutorul spectrofotometrului VARIAN CARY 50 Probe.

Investigațiile spectroscopice FT-IR a produselor obținute au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral 4000-400 cm^{-1} cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127, 159].

Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru SHIMADZU - 6000 utilizând radiații $\text{CuK}\alpha$ [126].

Experimentele termooanalitice au fost efectuate cu termobalanța PERKIN-ELMER TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la 1000 °C, termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu 200 °C/min. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 2,5 și 12,5 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost 25-500 °C. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă

dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de 7, 10 și 12 °C/min [124, 125].

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument [128-130].

Datele experimentale au fost prelucrate cu ajutorul programelor „Origin 5.0”, „Table Curve 2D” și „Table Curve 3D”.

7.3. STUDII ASUPRA DEȘEULUI DE ZINC

7.3.1. Compoziția

Datele experimentale privind compoziția nămolului utilizat, provenit de la băi de zincare acidă, sunt prezentate în tabelul 21.

Tabelul 21. Compoziția nămolului utilizat

Element	K	Na	Cu	Fe	Zn
Compoziția, %	0,75	0,37	0,06	5,7	56,5

Nămolul a fost uscat până a ajuns la masă constantă, în vederea determinării umidității acestuia. Nămolul are o umiditate de 27,7%.

7.3.2. Dizolvarea

Datele experimentale privind dizolvarea nămolului în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații sunt prezentate în tabelul 22 și figura 40 [153].

Tabelul 22. Dependența gradului de dizolvare a zincului în funcție de concentrația soluției de acid clorhidric utilizat

Concentrația HCl, %	10	20	30	50
Grad de dizolvare, %	88,95	62,50	56,70	53,70

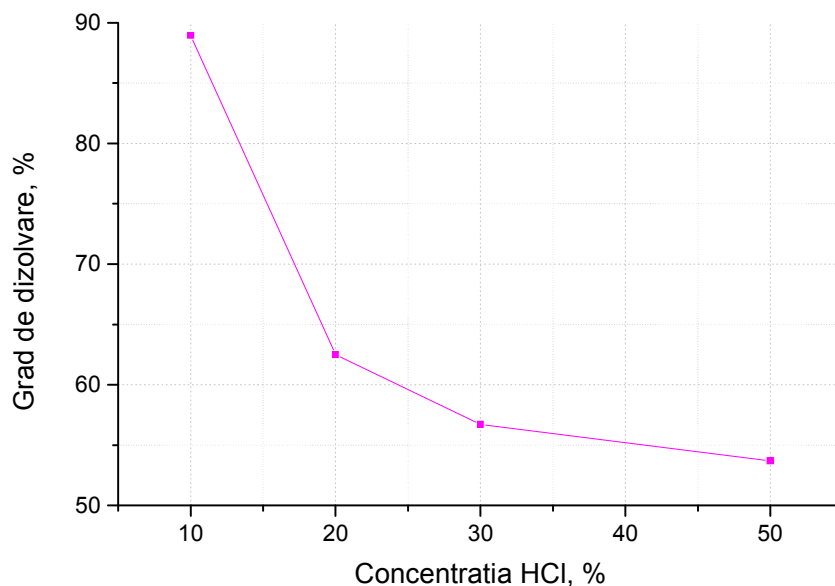


Figura 40. Dependența gradului de dizolvare a zincului din nămol în funcție de concentrația soluției de acid clorhidric

Din datele experimentale se observă că, odată cu creșterea concentrației acidului, are loc scăderea gradului de dizolvare a zincului din nămol. Acest lucru se poate datora faptului că s-a utilizat cantitatea stoechiometrică necesară de nămol, la un volum constant de acid clorhidric și astfel, odată cu creșterea concentrației, are loc și creșterea cantității stoechiometrice de nămol și astfel, filtrarea masei de reacție după agitare decurge foarte greu [153].

7.4. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A ZINCULUI DIN SOLUȚIE

7.4.1. pH-ul masei de reacție

În vederea obținerii fosfatului de zinc-amoniu, s-a utilizat soluția rezultată în urma dizolvării nămolului cu soluție de acid clorhidric 10%. Pentru un volum bine determinat de acid clorhidric (75 ml), s-a calculat cantitatea stoechiometrică de fosfat diamoniacal, apoi s-a adăugat soluție amoniacală 25%, urmărindu-se variația pH-ului masei de reacție funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar).

Datele experimentale privind variația pH-ului masei de reacție funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) sunt prezentate în tabelul 23 și figura 41.

Tabelul 23. Variația pH-ului masei de reacție funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție cu 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, la 25 °C

Nr. probei	pH	$\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$			
		NH ₃ adăugat		NH ₃ total	
		molar	masic	molar	masic
1.	3,73	0	0	2,760	0,727
2.	3,77	0,800	0,210	2,800	0,737
3.	3,96	0,830	0,220	2,830	0,747
4.	4,26	0,830	0,220	2,830	0,747
5.	5,70	0,880	0,230	2,880	0,757
6.	6,00	0,910	0,240	2,910	0,767
7.	6,70	0,950	0,250	2,950	0,777
8.	7,52	1,040	0,270	3,040	0,797
9.	7,81	1,080	0,280	3,080	0,807
10.	7,95	1,150	0,300	3,150	0,827
11.	8,00	1,230	0,320	3,230	0,847
12.	8,11	1,380	0,360	3,380	0,887
13.	8,25	1,500	0,390	3,500	0,917
14.	8,46	1,770	0,460	3,770	0,987
15.	8,76	1,920	0,500	3,920	1,027

La adaosul amoniacului în sistem, pH-ul masei de reacție variază odată cu mărirea cantității de amoniac introduse, respectiv cu raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ din masa de reacție. Există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul masic $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (figura 41).

Din datele experimentale se observă că pH-ul masei de reacție crește lent până la valoarea 3,96, în intervalul 3,96-7,95 prezintă o creștere bruscă, iar peste această valoare are din nou o creștere lentă. Cercetările experimentale au arătat că alura curbei nu este influențată de concentrația în zinc a soluțiilor.

La $\text{pH} > 8$, mărirea raportului $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ determină ridicarea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului și deci pierderi însemnate de amoniac, fără să influențeze esențial valoarea pH-ului masei de reacție. Probabil valoarea acestuia este influențată de sistemul tampon $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ din soluție.

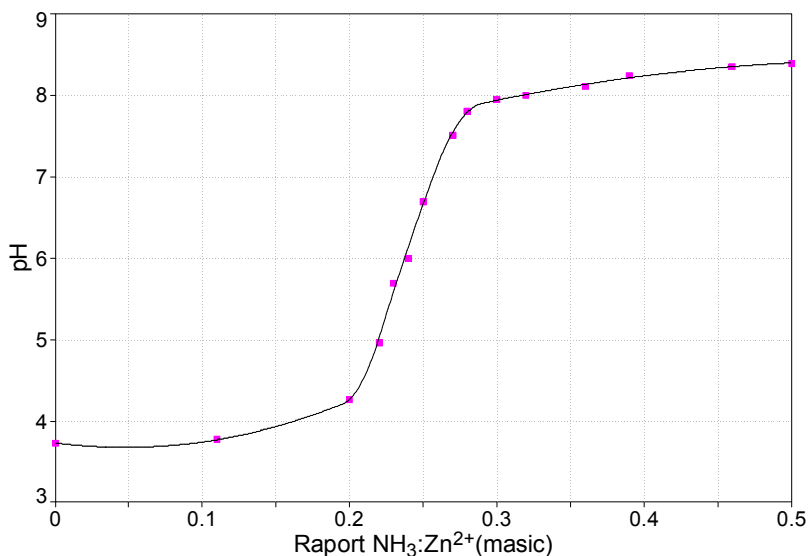


Figura 41. Variația pH-ului masei de reacție funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic), pentru o soluție cu 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C

7.4.2. Gradul de separare a zincului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu din soluțiile de clorură de zinc, prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, raportul molar $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, concentrația soluției de clorură de zinc, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a zincului.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra

gradului de separare a zincului din soluție sunt prezentate în tabelul 24 și figura 42.

Tabelul 24. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

pH	3,73	4,00	4,56	6,22	6,92	7,95	8,76
α , %	54,42	83,21	96,54	97,83	97,81	96,62	82,35

Gradul de separare a zincului din soluție, după adăugarea fosfatului diamoniacal (soluție saturată) este $\alpha = 54,42\%$.

Până la pH = 4,5, gradul de separare a zincului din soluție crește brusc. Între pH = 4,5-8, gradul de separare este maxim, iar la pH > 8, gradul de separare se micșorează. Se poate considera că valoarea optimă a pH-ului masei de reacție este pH = 6-7, condiții ce determină formarea unui precipitat ușor de filtrat și spălat.

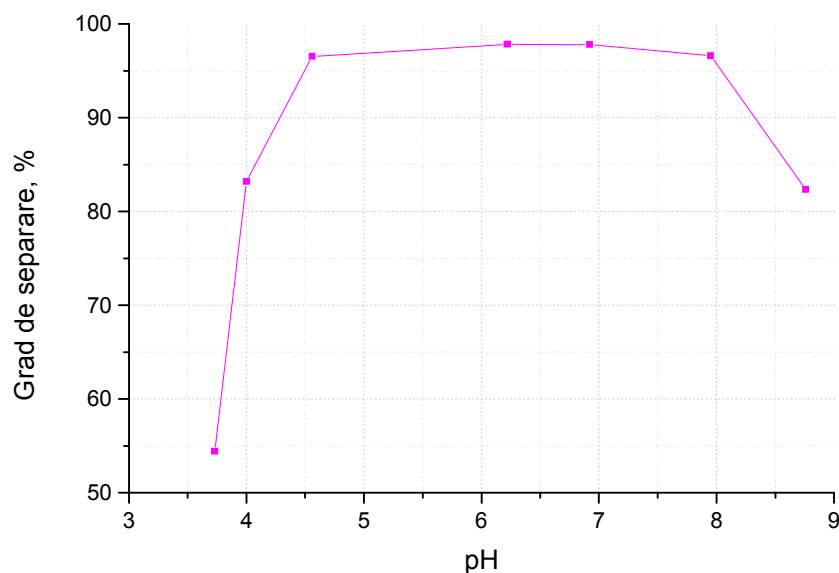


Figura 42. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

b. raportul molar $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$

Gradul maxim de separare a zincului din soluție corespunde unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+} = (0,83-0,99):1$ (tabelul 25 și figura 43).

Tabelul 25. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

$\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$		α , %	$\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$		α , %
masic	molar		masic	molar	
0	0	54,42	0,240	0,910	97,83
0,140	0,540	83,21	0,260	0,990	97,81
0,220	0,830	96,54	0,500	1,920	82,35

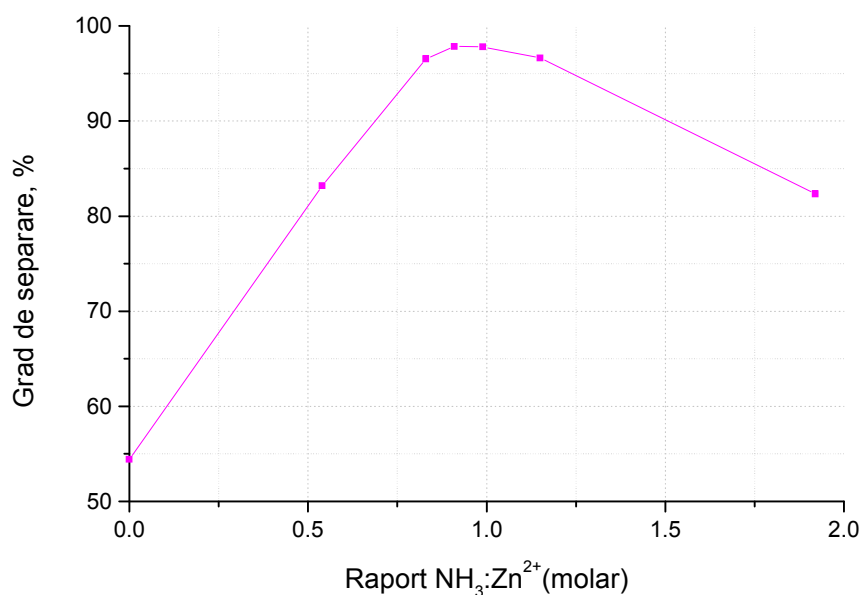


Figura 43. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, la 25°C.

c. concentrația zincului

Datele experimentale privind influența concentrației Zn^{2+} din soluție asupra gradului de separare a zincului sunt redată în tabelul 26 și figura 44.

Tabelul 26. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de concentrația zincului, la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Concentrația Zn^{2+} , g/l	65	130	195	250	265
α , %	98,1	98,2	98,3	98,0	98,5
pH	6,50	6,10	6,22	6,02	6,40

Datele experimentale arată că, la pH-ul optim ($pH \approx 6$) și temperatura de $25^\circ C$, gradul de separare a zincului din soluție este maxim, indiferent de concentrația zincului din soluție (în limitele studiate).

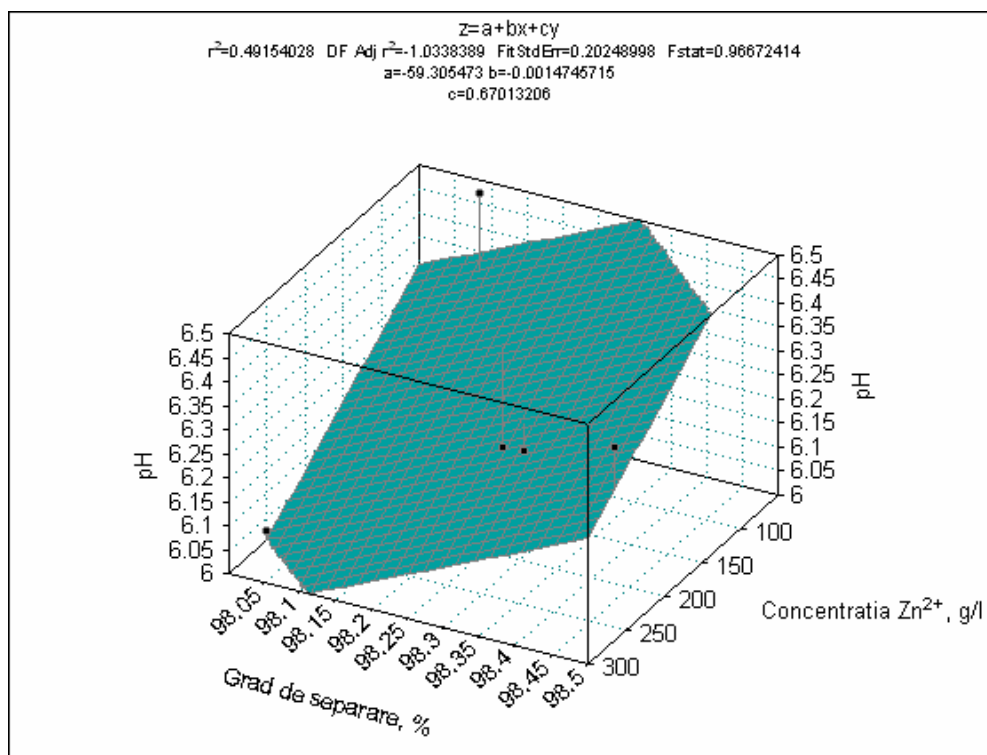


Figura 44. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de concentrația zincului, la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

d. temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a zincului din soluție sunt prezentate în tabelul 27 și figura 45.

Tabelul 27. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Temperatura, °C	20	25	35	45	55
α , %	97,81	98,22	97,65	98,35	98,05
pH	6,60	6,85	6,90	7,20	7,15

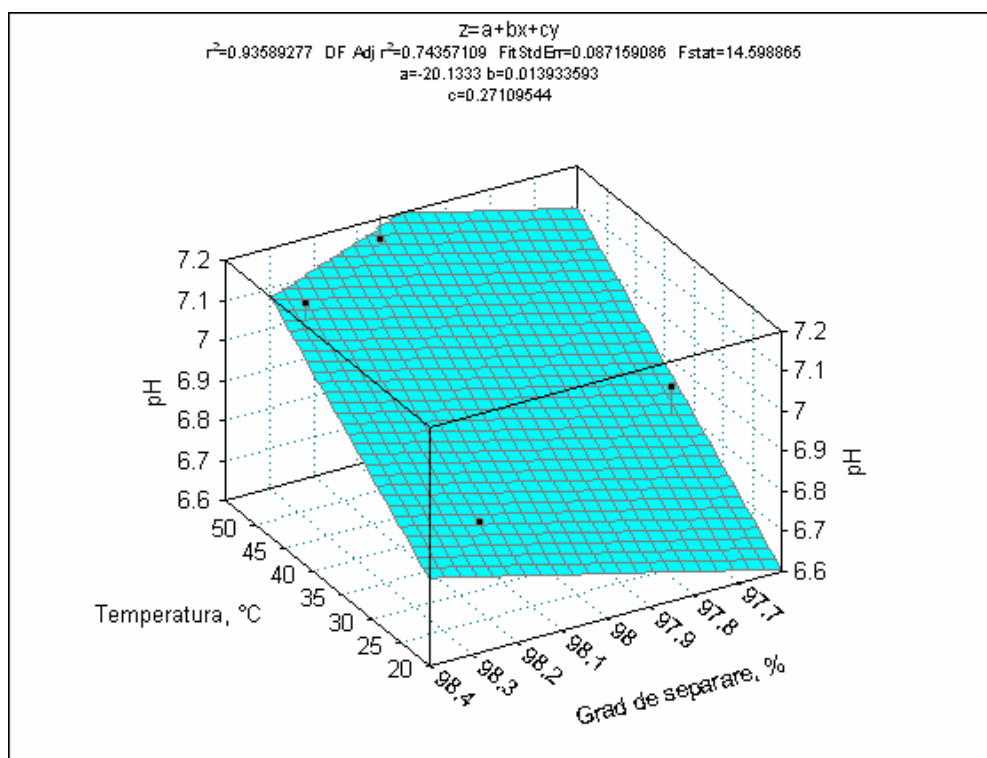


Figura 45. Dependența gradului de separare (α) a zincului din soluție de temperatură, pentru o soluție de 265 g/l Zn^{2+} , la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, la pH optim.

Din aceste date rezultă că, în condiții optime de pH, gradul de separare a zincului din soluție nu este influențat practic de temperatură (în limitele studiate). Din studiul efectuat rezultă că temperatura optimă pentru desfășurarea procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu este de aproximativ 45 °C.

e. durata procesului

Cercetările experimentale au arătat că, în condițiile optime de pH, pentru obținerea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de aproximativ 50-60 minute.

7.4.3. Concluzii

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 98\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6-7$, temperatura 45°C, durata procesului de 50-60 minute.

7.5. STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A PRODUSELOR OBȚINUTE

Precipitatul obținut în urma adăugării fosfatului diamoniacal și al neutralizării cu soluție amoniacală a soluției rezultate în urma dizolvării nămolului cu HCl 10%, de concentrație 265 g/l Zn^{2+} , a fost separat prin filtrare, apoi din acesta și din soluție s-a determinat concentrația Zn și concentrația N.

S-a realizat analiza P_2O_5 cu vanado-molibdat, prin spectrofotometrie în UV-VIS, utilizând un spectrofotometru VARIAN Cary 50.

Concentrația zincului din soluție s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru VARIAN Spectr.AA 110, iar

concentrația zincului din precipitat s-a determinat prin titrare cu EDTA în prezență de eriocrom negru.

Datele experimentale obținute în urma analizelor sunt prezentate în tabelul 28 și figura 46.

Tabelul 28. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 265 g/l Zn^{2+} , la 25°C, la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

pH-ul final	Compoziție, %		
	Zn	N	P ₂ O ₅
3,73	35,92	7,53	39,50
4,56	36,00	7,60	38,90
6,22	36,48	7,75	39,65
6,92	36,50	7,80	39,85
7,95	35,98	7,50	39,25
8,76	36,45	7,77	39,00

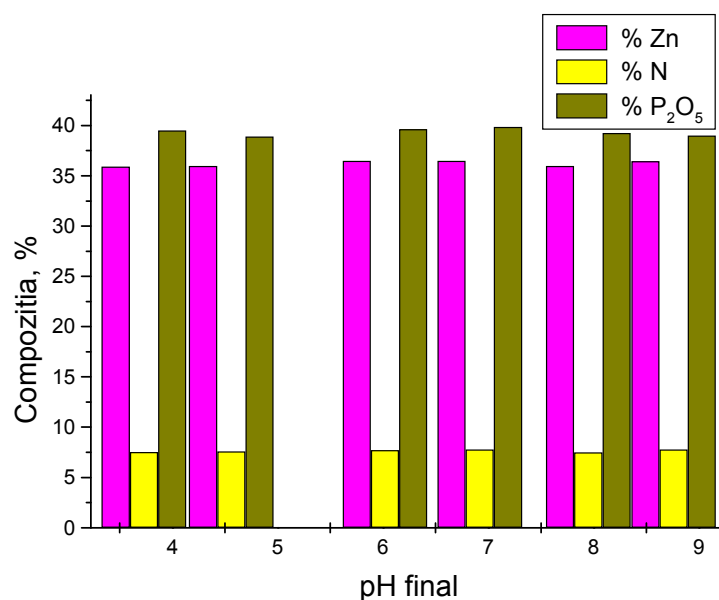


Figura 46. Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 265 g/l Zn^{2+} , la 25°C, la un raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$ și diferite valori ale pH-ului masei de reacție.

Conform acestor date experimentale, rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac au drept component de bază fosfatul de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$.

Din datele experimentale, se observă posibilitatea extracției ionilor metalici și valorificarea acestora sub formă de fosfați complecși cu microelemente, cu utilizări în tehnică sau ca îngrășăminte cu microelemente.

7.6. STUDII DE DIFRACTIE RX

Produsele obținute au fost supuse analizei de difracție RX. Difracția cu raze X s-a măsurat cu un difractometru Shimadzu - 6000 utilizând radiații $CuK\alpha$. [126]

Difractograma produsului obținut la raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $pH \approx 6,6$, temperatura $45^\circ C$ este prezentată în figura 47.

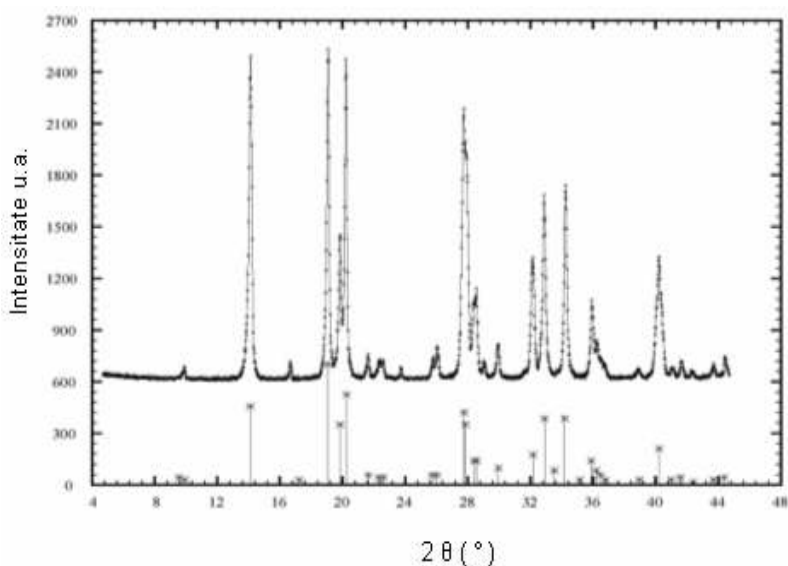


Figura 47. Difractograma produsului obținut la raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $pH \approx 6,6$, temperatura $45^\circ C$

Modelul se potrivește cu cel standard pentru $ZnNH_4PO_4$ din baza de date JCPDF 22-1048. Prin indexarea datelor din difractogramă, se observă că produsul cristalizează în sistem ortorombic, cu următorii parametri: $a = 8,796 \text{ \AA}$, $b = 5,456 \text{ \AA}$, $c = 8,965 \text{ \AA}$ și volumul celulei unitare $V = 430,239 \text{ \AA}^3$.

Compararea difractogramei cu cele din literatură [160, 161] confirmă că produsul obținut are drept component principal fosfatul de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$.

7.7. STUDII TERMOGRAVIMETRICE ȘI TERMODIFERENȚIALE

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției, produsul obținut în condiții optime (raport molar $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1,025:1$, pH-ul masei de reacție $pH \approx 6,6$, temperatura $65^\circ C$) a fost supus unor studii termice și termogravimetrice (figura 48).

Experimentele termoanalitice au fost efectuate cu termobalanța Perkin-Elmer TGA 7, care utilizează software-ul corespunzător (Perkin Elmer Thermal Analysis Software Version 2,00). S-au folosit: un cuptor standard ce permite încălziri de la temperatura ambiantă până la $1000^\circ C$, termocuplu Chromel-Alumel și creuzete din platină care permit încălziri și răcirii rapide cu $200^\circ C/min$. Cantitatea de probă supusă analizei a fost cuprinsă între cca 1,0 și 1,7 mg, iar intervalul de temperatură studiat a fost $65-500^\circ C$. Determinările termice au fost efectuate în atmosferă dinamică de azot cu un curent de 20-35 ml/min, iar viteza de încălzire β a fost de $7^\circ C/min$ [124, 125].

Procesul decurge în trei etape. Prima etapă, în intervalul de temperatură $100-400^\circ C$, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mici, determinate de eliminarea umidității și a unei părți din amoniacul conținut. A doua etapă, în intervalul de temperatură $400-460^\circ C$, este caracterizată prin pierderi de masă însemnate, de circa 15%, determinate de eliminarea totală a amoniacului și începerea procesului de transformare a fosfatului în pirofosfat. A treia etapă, în intervalul de temperatură $460-550^\circ C$, este caracterizată printr-o viteză mică a procesului de descompunere, determinată de definitivarea transformării fosfatului în pirofosfat de zinc.

Efectele termice ce apar la $420^\circ C$ și $475^\circ C$, corespund eliminării amoniacului din fosfatul de zinc-amoniu, respectiv transformării fosfatului de zinc-amoniu în pirofosfat de zinc.

Concluzionând, studiile termice și termogravimetrice arată că produsul obținut corespunde fosfatului de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$ [158].

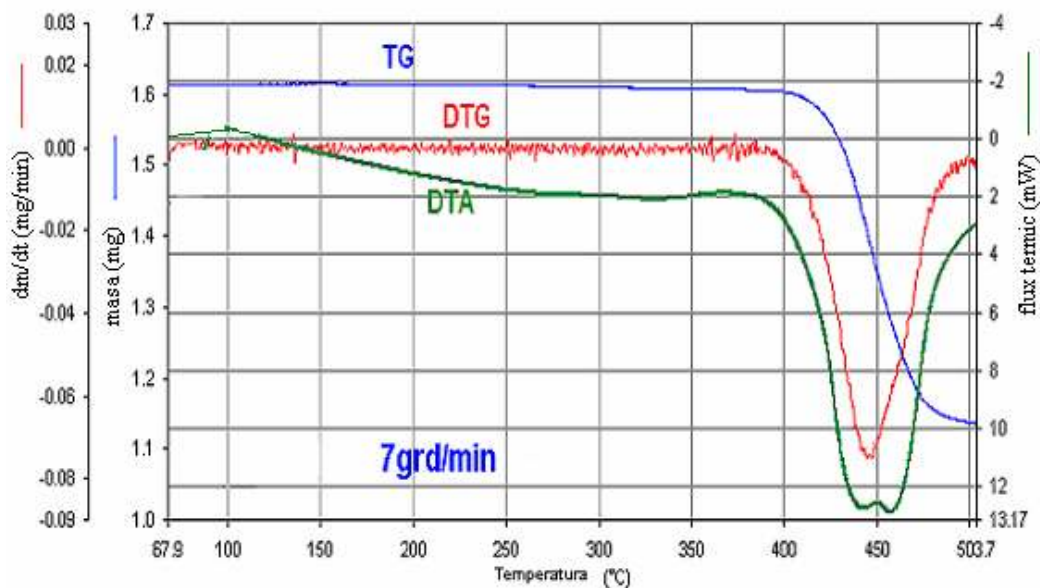


Figura 48. Curbele TG, DTG și DTA pentru produsului obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,6$, temperatura 45°C

7.8. STUDII SPECTROSCOPICE FT-IR

Investigațiile spectroscopice FT-IR au fost făcute cu un spectrometru JASCO 6100 pe domeniul spectral $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ cu o rezoluție de 2 cm^{-1} utilizând tehnica de pastilare cu KBr [125, 127, 140].

Cu ajutorul spectrului FT-IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice PO_4^{3-} , NH_4^+ (tabelul 29). Spectrul FT-IR pentru produsul obținut în condiții optime (raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH}\approx 6,6$, temperatura 45°C) este prezentat în figura 49.

Tabelul 29. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrul FT-IR

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
PO_4^{3-}	1010, 610-500
NH_4^+	3030, 1400-1430

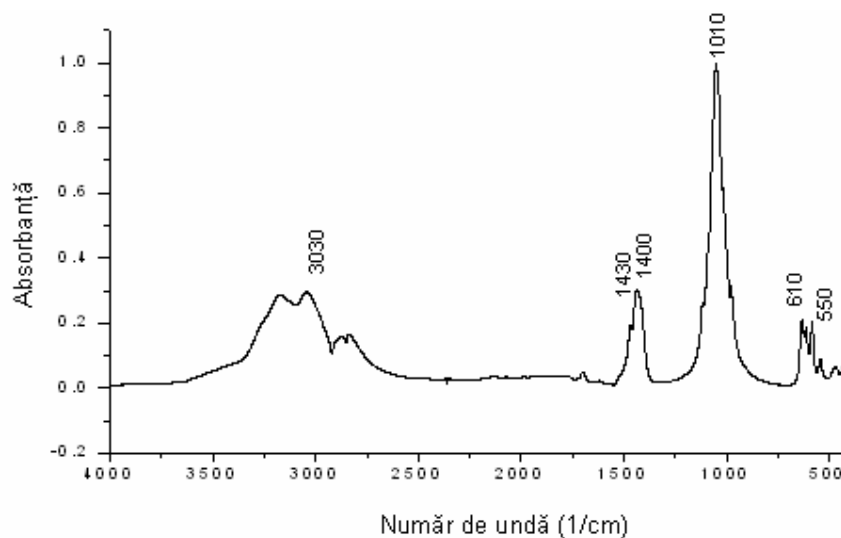


Figura 49. Spectrul FT-IR pentru produsul obținut la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,6$, temperatura 45°C

Compararea rezultatelor obținute cu cele din literatura de specialitate [160-163], confirmă faptul că produsul obținut prin tratarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac corespunde fosfatului de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 .

7. 9. STUDII SEM (SCANNING ELECTRON MICROSCOPY)

Examinările microscopice s-au efectuat la microscopul electronic cu baleiaj SEM de tip JEOL 5600 LV, dotat cu un spectrometru cu raze X tip Oxford Instrument, care are caracteristicile :

- rezoluția 3,5 nm cu electroni secundari;
- mărirea de 300.000 ori;
- examinarea probelor neconductive (ceramice, biologice, medicale etc.) se poate face în vid redus (până la 130 Pa) cu electroni retroîmprăștiați (mărire maximă de 5000 de ori);
- analize chimice cantitative locale pe baza spectrului caracteristic(EDS) de raze X la elementele cuprinse între bor și uraniu, cu limita de detecție 0,01 %. [128-130].

În figurile 50, 51, 52 și 53 sunt prezentate aspectul unei granule din produsul analizat, diagrama compoziției chimice a unei granule, spectrul EDS (de raze X) a elementelor pe microaria analizată, respectiv mapele de distribuție ale elementelor pe suprafața analizată.

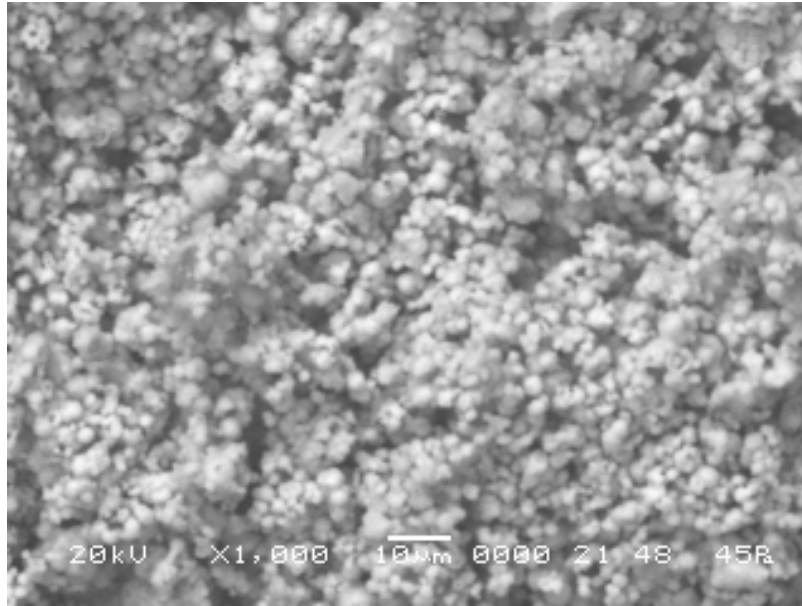


Figura 50. Aspectul suprafeței unei granule de ZnNH₄PO₄

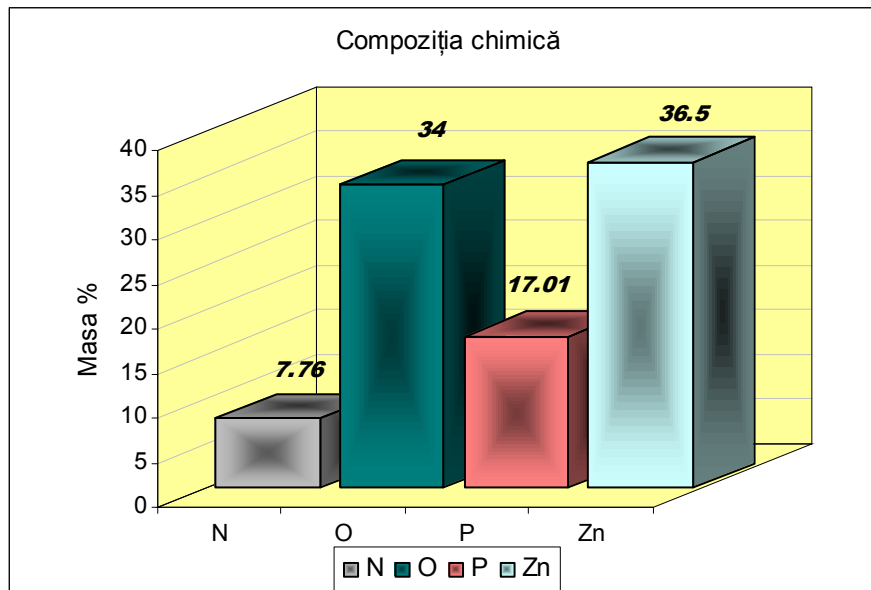


Figura 51. Diagrama compoziției chimice a unei granule de ZnNH₄PO₄

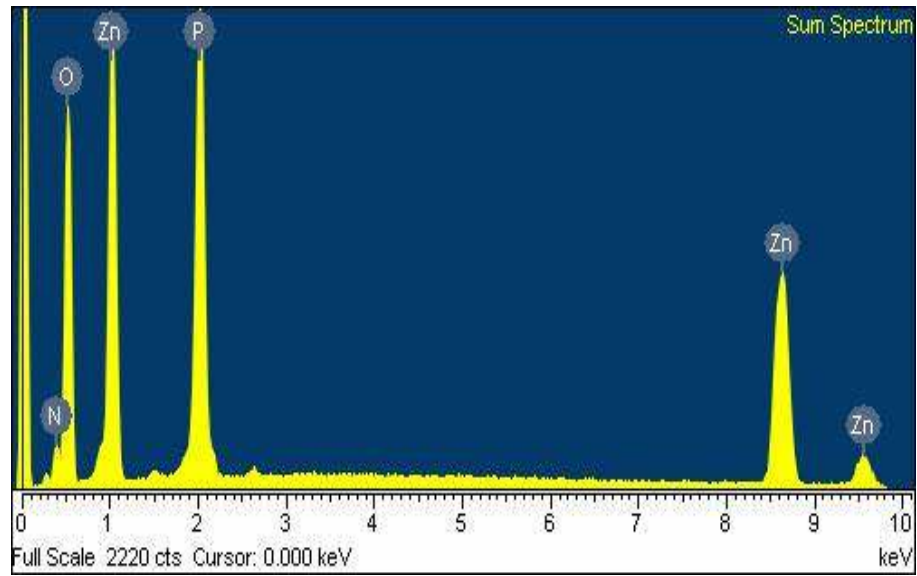


Figura 52. Spectrul EDS (de reze X) a elementelor pe microaria analizată

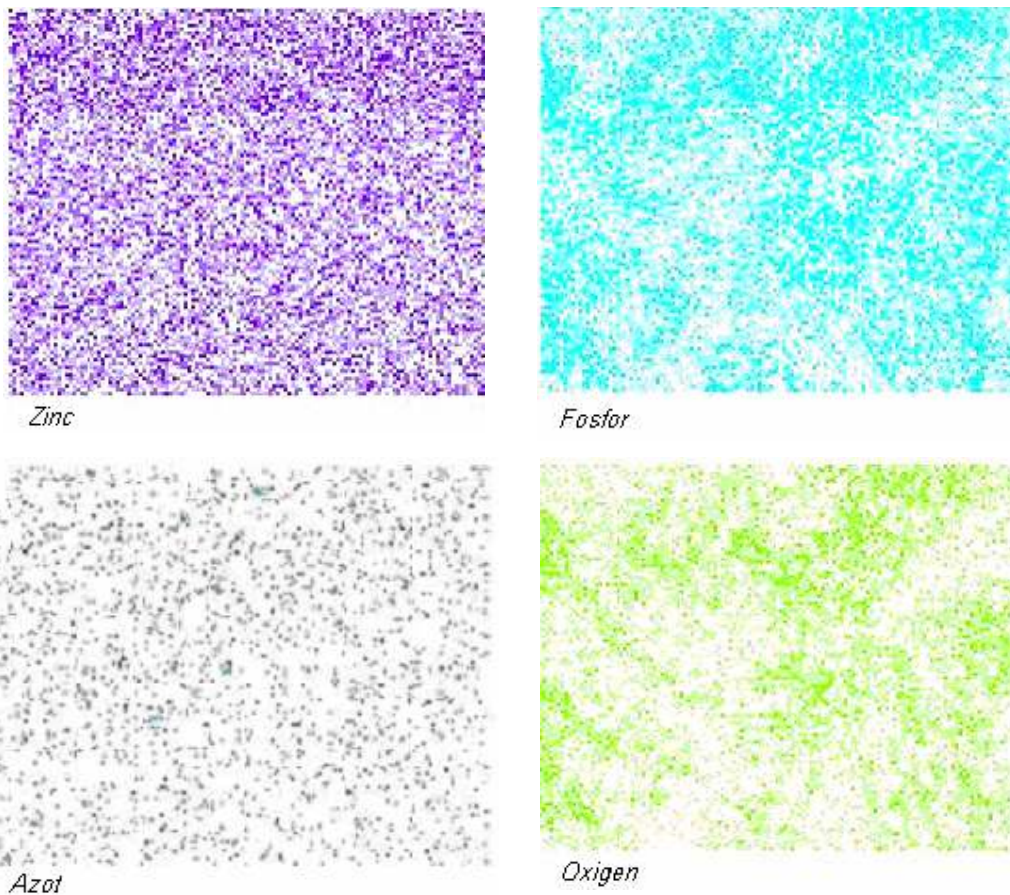


Figura 53. Mapele de distribuție ale elementelor pe microaria analizată

Cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj se observă aspectul suprafețelor granulelor, spectrele de raze X care arată prezența elementelor pe microaria analizată și diagrama compoziției chimice pe granula din fiecare compus sintetizat.

În cazul fosfatului de zinc-amoniu, se observă că particulele sunt de formă neregulată, aglomerată, în care predomină forma sferică, cu dimensiuni submicronice.

Morfologia particulelor asigură un grad relativ ridicat de împachetare în cazul compactizării prin presare. Segmentul analizat este de 10 μ m, iar mărirea de 1000x [164].

7.10. CONCLUZII

În lucrarea de față s-a urmărit extragerea ionilor de zinc din deșeurii și revalorificarea acestora sub formă de fosfat de zinc-amoniu.

În primul rând, s-a realizat analiza nămolului în vederea stabilirii compoziției acestuia. Extracția ionilor metalici s-a realizat prin dizolvarea nămolului în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații. S-a observat că, odată cu creșterea concentrației acidului, are loc scăderea gradului de extracție al ionilor de zinc.

În vederea obținerii fosfatului de zinc-amoniu, s-a utilizat soluția cu cel mai mare grad de extracție al ionilor de zinc, cea rezultată în urma dizolvării nămolului cu soluție de acid clorhidric 10%.

Pentru obținerea fosfatului de zinc-amoniu, s-a utilizat fosfat diamoniacal și soluție amoniacală 25%. S-a urmărit variația pH-ului masei de reacție în raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar).

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 98\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6-7$, temperatura 45°C, durata procesului de 50-60 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM arată că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 .

CAPITOLUL VIII

STUDII FITOBIOLOGICE PRIVIND INFLUENȚA FOSFAȚILOR DE METAL-AMONIU ASUPRA GERMINĂRII LA TRITICUM AESTIVUM

8.1. CONSIDERAȚII TEORETICE

Testele fitobiologice sunt deosebit de sensibile, rezultatele obținute furnizează informații referitoare la mecanismele de acțiune la nivel celular și histologic [165]. Experimentul de față urmărește procesul de germinare și dezvoltarea ulterioară a cariopselor, la nivel histologic. Biotestul comparat este o metodă rapidă, ieftină care prezintă și avantajul că permite testarea compușilor insolubili sau greu solubili în apă.

8.1.1. Material și metodă

Stabilirea efectului asupra germinării s-a determinat prin biotestul comparat Constantinescu, a soluțiilor de diferite concentrații obținute din $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{Zn NH}_4\text{PO}_4$.

S-au pus loturi de câte 30 semințe de *Triticum aestivum L.* la germinare în cutii Petri pe hârtie de filtru îmbibată cu apă comună fiartă și răcită. Semințele au fost ținute 12 ore la întuneric și temperatură de $20-24^{\circ}\text{C}$, timp în care germinează și rădăcina atinge cel mult 1-2 mm lungime.

S-au preparat cu un amestec de $\text{HCl}+\text{NH}_3$ soluțiile de analizat în concentrații diferite:

- $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%;
- $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%;
- $\text{Zn NH}_4\text{PO}_4$în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%.

8.2. INFLUENȚA SOLUȚIILOR DE FOSFAȚI DE METAL-AMONIU ASUPRA GERMINĂRII SEMINȚELOR DE TRITICUM AESTIVUM L

8.2.1. Aspecte morfologice privind influența soluțiilor testate asupra germinării cariopselor de *Triticum aestivum* L.

Aspectele morfologice privind influența soluțiilor de fosfați de Cu, Zn și Fe(II)-amoniu asupra germinării cariopselor de *Triticum aestivum* L. sunt prezentate în figura 54, iar parametrii radicelelor corespunzătoare concentrațiilor soluțiilor de fosfați de metal-amoniu la care modificările morfologice sunt maxime, sunt prezentați în tabelul 30.



Figura 54. Aspectele morfologice ale influenței soluțiilor de fosfați de metal-amoniu asupra germinării cariopselor de *Triticum aestivum* L: 1- soluție $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,0125%; 2- soluție martor; 3- soluție $\text{Zn NH}_4\text{PO}_4$ 0,05%; 4- soluție $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,025%.

Tabelul 30. Parametrii radicelelor corespunzătoare concentrațiilor soluțiilor de fosfați de metal-amoniu la care modificările morfologice sunt maxime

Soluția	Număr radicele	Culoare/Aspect	Dimensiuni (Valoarea medie în mm)
Martor	2 - coleoptil normal	Alb-cenușiu / drept-alungite	13,04
$\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,0125%	2 - coleoptil normal	Galben-brun / încovoiate	11,05
$\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,025%	2-3 coleoptil redus	Alb-gălbui / drepte-ușor încovoiate	12,95
$\text{Zn NH}_4\text{PO}_4$ 0,05%	1-2 coleoptil verde-gălbui	Alb-gălbui / modificate	11,60

8.2.2. Determinarea factorului de inhibiție I%*Efectuarea biotestului*

După 12 ore de germinare se îndepărtează apa, semințele se pun în contact cu soluțiile de analizat, cu concentrațiile cuprinse între 0,1% și 0,125%. După alte 24 ore semințele cu radiculă se scot, se trec printr-o soluție conservantă la care se adaugă roșu-neutru 0,1%, pentru colorarea rădăcinii până la nivelul coletului.

Măsurarea lungimii rădăcinii se face pe o placă de sticlă cu gradații milimetrice cu ajutorul unei lupe. Inhibiția procentuală se calculează conform formulei :

$$I\% = 100 \times (L_m - L) / L_m, \text{ în care:}$$

I % - Inhibiția procentuală

L_m - media lungimilor martorului

L - media lungimilor compușilor de testat

Martor- semințe de *Triticum aestivum* L. germinate pe hârtie de filtru îmbibată cu solventul

Proba test- semințe de *Triticum aestivum* L. germinate în prezența soluțiilor testate cu concentrații de 0,1%, 0,05%, 0,025% și 0,0125%.

Se urmărește valoarea de inhibiție privind creșterea radiculară. Se ține seama de pH-ul mediului deoarece nu sunt concludente valorile obținute la un pH prea mare. Deoarece compușii utilizați sunt puțin solubili în apă, s-au dizolvat în 2 ml HCl 1N, apoi s-a adăugat apă distilată și s-a corectat pH-ul până la 5,5 cu NH₃ 1N.

Dacă inhibiția creșterii rădăcinii este de peste 50%, compușii nu pot fi recomandați pentru etapele următoare de screening. Compușii testați sunt îngrășăminte chimice, de aceea valorile ce depășesc 50% nu ne permit utilizarea lor în scopul propus. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 31 și figurile 55, 56 și 57.

Tabelul 31. Determinarea coeficientului de inhibiție pe semințe de *Triticum aestivum*

Soluția	Concentrația	Media de creștere radiculară (mm)	Coeficientul de inhibiție I%
Martor			13,04
CuNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	0,1%	1,42	89,11
	0,05%	4,80	63,19
	0,025%	6,16	52,76
	0,0125%	11,05	15,26
FeNH ₄ PO ₄ ·H ₂ O	0,1%	11,16	14,40
	0,05%	11,35	12,96
	0,025%	12,95	0,69
	0,0125%	11,50	11,80
Zn NH ₄ PO ₄	0,1%	8,60	34,04
	0,05%	11,60	11,04
	0,025%	8,68	34,04
	0,0125%	8,00	38,65

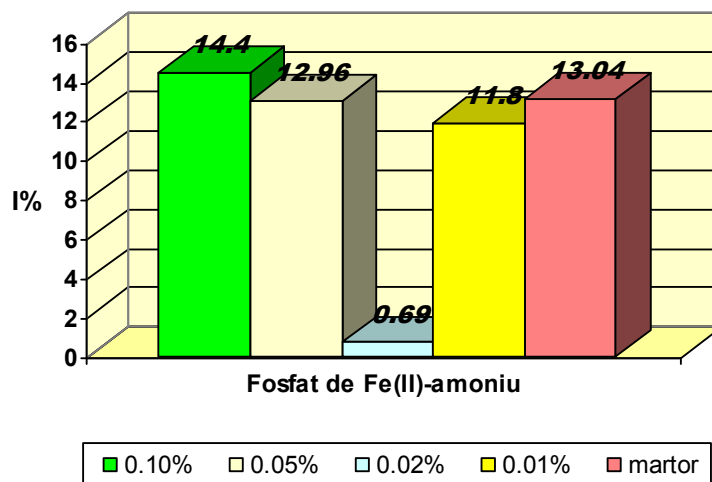


Figura 55. Variația coeficientului de inhibiție I% în raport cu concentrația soluțiilor de $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Comparativ analizate, soluțiile de fosfat de Fe(II)-amoniu prezintă o activitate optimă, nu inhibă germinarea și dezvoltarea cariopselor. Niciuna dintre soluțiile testate nu se apropie de pragul de 50% și, cu excepția soluției de 0,1%, toate celelalte au o acțiune de stimulare, fiind sub valoarea etalonului. Cea mai activă este soluția de concentrație 0,025% cu o valoare a factorului de inhibiție de 0,69. În concluzie, compusul testat îndeplinește din punct de vedere biologic scopul propus, calitatea de stimulant al germinării.

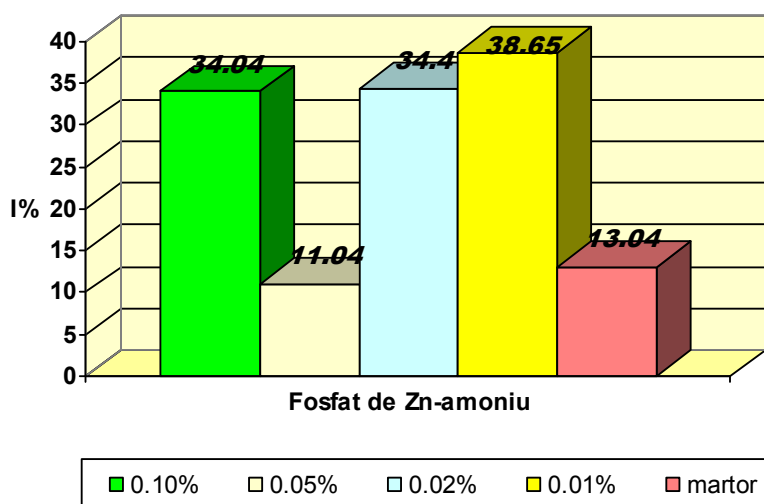


Figura 56. Variația coeficientului de inhibiție I% în raport cu concentrația soluțiilor de ZnNH_4PO_4

Soluțiile de fosfat de Zn-amoniu sunt mai active privind influența asupra germinării. Nu prezintă activitate de inhibiție, nicio valoare nu atinge pragul de 50%, dar numai una dintre soluții, cea de 0,05% are valoarea situată sub a etalonului. Această substanță stimulează germinarea numai în soluție de concentrație 0,05%.

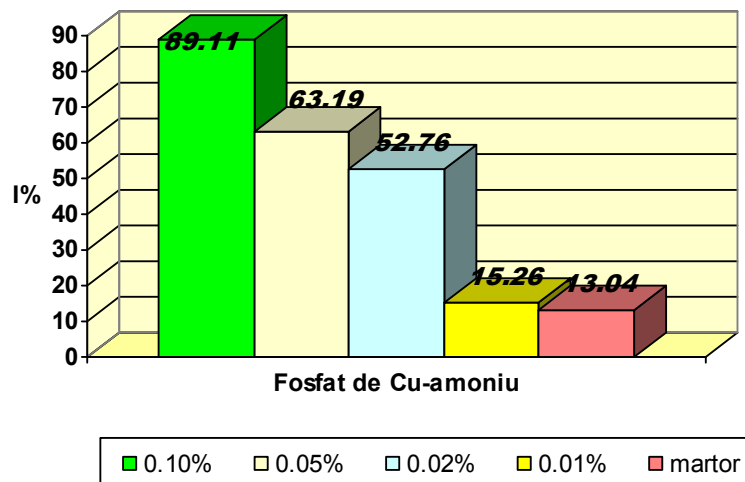


Figura 57. Variația coeficientului de inhibiție I% în raport cu concentrația soluțiilor de $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Soluțiile de fosfat de Cu-amoniu nu sunt recomandate pentru accelerarea germinării semințelor, deoarece la toate concentrațiile testate prezintă valori mai mari decât al etalonului. Mai mult, soluțiile de 0,1%; 0,05% și 0,025% prezintă activitate de inhibiție a germinării prin valori ce depășesc 50%. Soluția de 0,1% este puternic inhibant al morfo și histogenezei.

În figurile 58, 59, 60 și 61 sunt prezentate comparativ, pentru soluțiile de aceeași concentrație ale fosfaților de metal-amoniu, variațiile coeficienților de inhibiție.

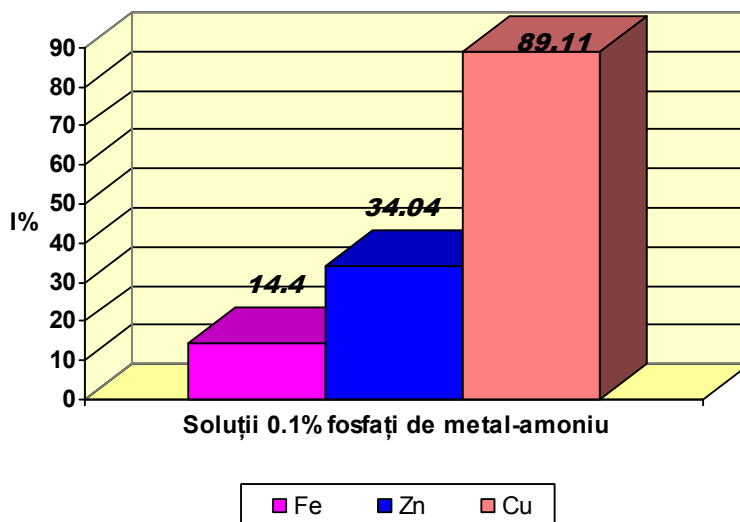


Figura 58. Variația coeficientului de inhibiție pentru soluții 0,1% ale fosfaților de Fe(II), Zn și Cu-amoniu

Dintre soluțiile de 0,1% testate, cu excepția soluției de fosfat de Cu-amoniu, niciuna nu prezintă acțiune de inhibiție a germinăției manifestată prin valori peste 50%. Efectul cel mai puternic a fost exercitat de soluția de fosfat de Cu-amoniu, cu o valoare de 89,11%. Soluțiile de fosfați de Fe(II) și Zn-amoniu, prin valorile obținute sugerează faptul că sunt inofensive asupra procesului de germinăție.

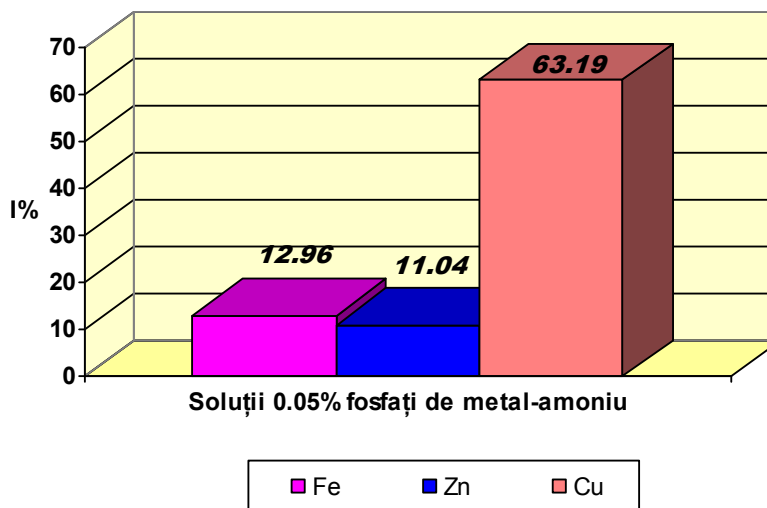


Figura 59. Variația coeficientului de inhibiție pentru soluții 0,05% ale fosfaților de Fe(II), Zn și Cu-amoniu

Comparând acțiunea soluțiilor de concentrație 0.05% ale fosfaților de Fe(II) și Zn-amoniu, acestea nu au efect inhibitor, în schimb un efect inhibitor puternic a manifestat soluția de fosfat de Cu-amoniu. Valorile determinate sunt mai mici decât cele măsurate la soluțiile de concentrație 0,1%.

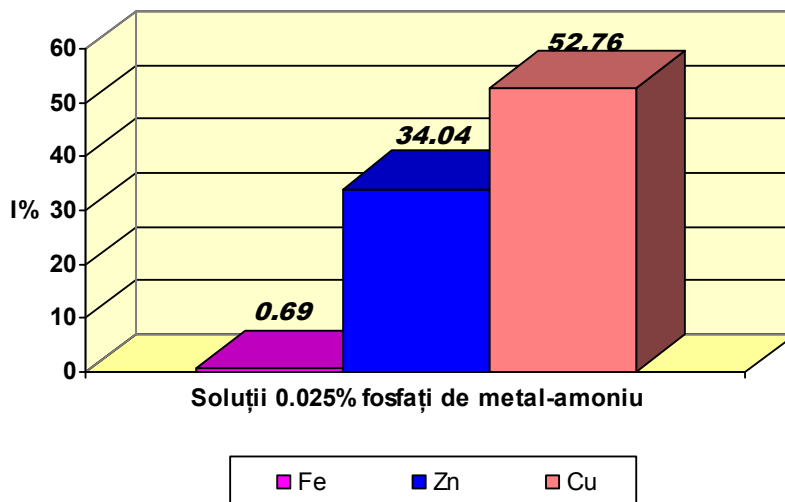


Figura 60. Variația coeficientului de inhibiție pentru soluții 0,025% ale fosfaților de Fe(II), Zn și Cu-amoniu

Valorile ridicate determinate pentru soluțiile 0,025% de fosfat de Cu-amoniu subliniază din nou puternica influență a microelementelor asupra germinării, chiar și la diluții mai mici. Celelalte valori sunt sub limita de 50%.

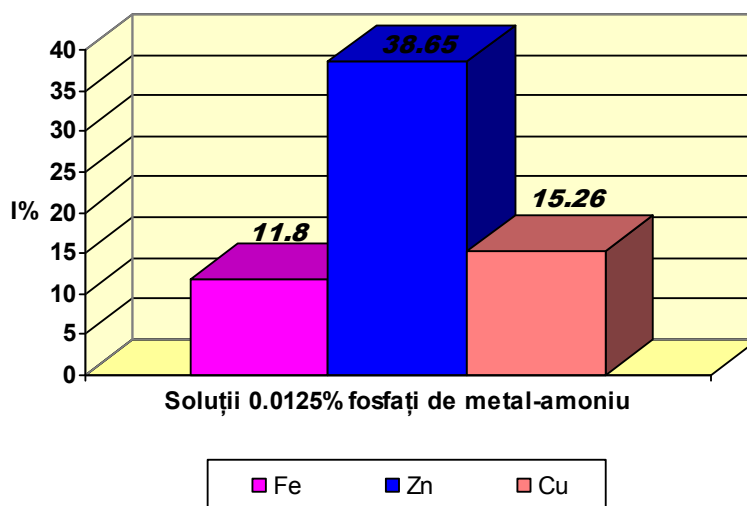


Figura 61. Variația coeficientului de inhibiție pentru soluții 0,0125% ale fosfaților de Fe(II), Zn și Cu-amoniu

La testarea soluțiilor de concentrație 0,0125%, niciuna din soluțiile testate nu prezintă activitate inhibitoare, iar soluția de fosfat de Fe(II)-amoniu are valoare mai mică a coeficientului de inhibiție decât etalonul 13,04, deci prezintă un efect ușor stimulator al germinării.

8.3. MODIFICĂRI CITOLOGICE SUB INFLUENȚA SOLUȚIILOR DE FOSFAȚI DE METAL-AMONIU. INFLUENȚA ASUPRA DIVIZIUNII CELULARE MITOTICE

8.3.1. Considerații teoretice

În testul fitobiologic efectuat, observațiile la nivelul caulogenezei și organogenezei sunt corelate cu modificările induse asupra diviziunii celulare. Efectele pot fi ușor stimulative sau inhibitoare, dependente de structura chimică a compusului studiat. Influența asupra diviziunii celulare mitotice poate fi urmărită și la fosfații de metal-amoniu studiați. Cromozomii se diferențiază în timpul diviziunii celulare, de aceea pentru evidențierea lor se folosesc țesuturi cu diviziuni numeroase, cum sunt meristemele radiculare [166].

8.3.2. Material și metodă

Metoda de lucru este metoda rapidă Feulgen de evidențiere a cromozomilor mitotici și meiotici la plante. Prin această metodă, ADN se colorează selectiv, în timp ce celelalte componente celulare nu se colorează. Pentru intensificarea colorației, preparatele microscopice vor fi etalate în soluție de orceină acetică.

Cariopsele de grâu - *Triticum aestivum* Will. (*Triticum aestivum* L.) au fost lăsate să se îmbibe în apă comună, proaspăt fiartă și răcită 4-6 ore la 25 °C și la întuneric. Cariopsele au fost așezate apoi într-un germinator obișnuit pe hârtie de filtru și menținute la temperatura laboratorului 18-22 °C. Cariopsele a căror rădăcină a atins 0,2 - 0,5 cm au fost așezate apoi în cutii Petri, pe hârtii de filtru îmbibate în soluțiile de analizat.

S-au pus loturi de câte 30 semințe de *Triticum aestivum* L. la germinare în cutii Petri, pe hârtie de filtru îmbibată cu apă comună fiartă și răcită. Semințele au fost ținute 12 ore la întuneric și temperatură de 20-24°C, timp în care germinează și rădăcina atinge cel mult 1-2 mm lungime.

S-au preparat soluțiile de analizat în concentrații diferite:

- $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%;
- $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%;
- ZnNH_4PO_4în concentrații de 0,1%; 0,05%; 0,025%; 0,0125%.

8.3.3. Efectuarea determinărilor

a) Prepararea colorantului (reactivul Schiff)

1 g fuxină bazică sub formă de cristale se transformă în pudră și se pune într-un balon de sticlă; peste această pudră se pun 200 ml apă distilată la 100°C , se agită puternic și se lasă să se răcească la 50°C ; se filtrează și se adaugă apoi 30 ml HCl normal. Se adaugă 3 g metabisulfid de potasiu sub formă de cristale. Se lasă soluția pentru 24 de ore într-o sticlă bine închisă, la întuneric și la rece. După acest timp, soluția are o culoare gălbuie deschisă.

Pentru decolorarea soluției se adaugă 0,5 g cărbune vegetal, se lasă aproximativ 1 minut și se filtrează repede prin hârtie de filtru. Soluția se poate păstra timp îndelungat la întuneric și la rece, la 4°C .

b) Prelucrarea materialului biologic

Prefixarea - radicelele lăsate la germinat, se colectează după 24 de ore în soluție de α -bromnaftalen sau soluție de colchicină 0,5%, unde se păstrează timp de 3 ore. Sub acțiunea prefixatorului are loc blocarea fusului de diviziune sau distrugerea lui și acumularea. În țesutul meristematic din vârful radicelelor se pot distinge un număr mare de metafaze cu cromozomi bine individualizați.

Fixarea - se folosește ca fixator soluția de acid acetic 45% (acid acetic glacial 45% și apă distilată 55%) la temperatura de 2°C , sau amestecul de alcool etilic-acid acetic glacial 3: 1. Din fiolele cu rădăcini se îndepărtează emulsia de colchicină 0,5% și se pun 2-3 ml de fixator în care se lasă cel puțin o oră. Fixatorul are rolul de a omorî celulele și de a asigura coagularea constituenților celulari, evitând pe cât posibil modificarea structurii interne a celulei.

Hidroliza - are rolul de a asigura macerarea țesuturilor prin dizolvarea parțială a substanțelor pectice, astfel este ușurat procesul de colorație și ulterior etalarea celulelor pe lamă. De asemenea, în cursul hidrolizei se eliberează grupele aldehidice din ADN, care reacționează apoi cu fuxina bazică. Pentru efectuarea hidrolizei se

folosește HCl normal la temperatura de 60°C. Din fiolele cu rădăcini se îndepărtează fixatorul și se pune o cantitate de 2-3 ml de HCl normal la temperatura de 60°C. Fiolele se introduc apoi într-un termostat reglat la 60°C unde se lasă 14 minute pentru cariopse de cereale. Timpul de hidroliză al materialului la diferite specii de plante variază în funcție de tăria țesuturilor.

Colorarea - se efectuează cu o soluție de fuxină bazică decolorată- reactivul Schiff, care se recolorează la nivelul cromatinei cromozomilor. După terminarea hidrolizei, se îndepărtează HCl din fiole și se adaugă 2-3 ml din reactivul Schiff. După 10-15 minute, regiunea meristematică din vârfurile rădăcinilor începe să se coloreze în roșu-violaceu. Pentru intensificarea colorării, rădăcinile se lasă în soluție 30 - 60 minute, după care se poate începe obținerea preparatelor .

Obținerea preparatelor microscopice - preparatele microscopice se obțin prin etalarea materialului între lamă și lamelă într-o picătură de apă acetică sau carmin acetic. La microscopul optic cu obiectivul 40 x se observă nucleii și cromozomii colorați în roșu-violaceu, iar citoplasma aproape incoloră. Preparatele au fost interpretate și fotografiate la un microscop Carl Zeiss la lumină directă.

8.3.4. Rezultate și interpretări

Conform rezultatelor examinării microscopice, soluțiile de fosfați de metal-amoniu influențează diviziunea celulară în mod diferit. Modificările sunt determinate de metalul greu testat și concentrația soluției respective.

Influența soluțiilor de fosfați de metal-amoniu asupra diviziunii celulare mitotice a fost pusă în evidență la toate soluțiile testate, cu rezultatele cele mai elocvente la concentrațiile de 0,1%.

Soluția de fosfat de Cu-amoniu 0,1% a indus o ușoară dezorganizare a celulelor aflate în diviziune, respectiv modificarea aspectului celulelor care prezintă strangulații în zona mediană și modificări în dimensiune.

Soluțiile de fosfați de Zn și Fe(II)-amoniu nu modifică semnificativ aspectul și dimensiunile celulelor, în timp ce o soluție de aceeași concentrație de fosfat de Cu-amoniu (0,1%) reduce numărul celulelor viabile. Celulele au conținut citoplasmatic diminuat, nucleul redus ca dimensiune cu poziție parietală.

Rezultatele examinării microscopice sunt prezentate în figura 62.

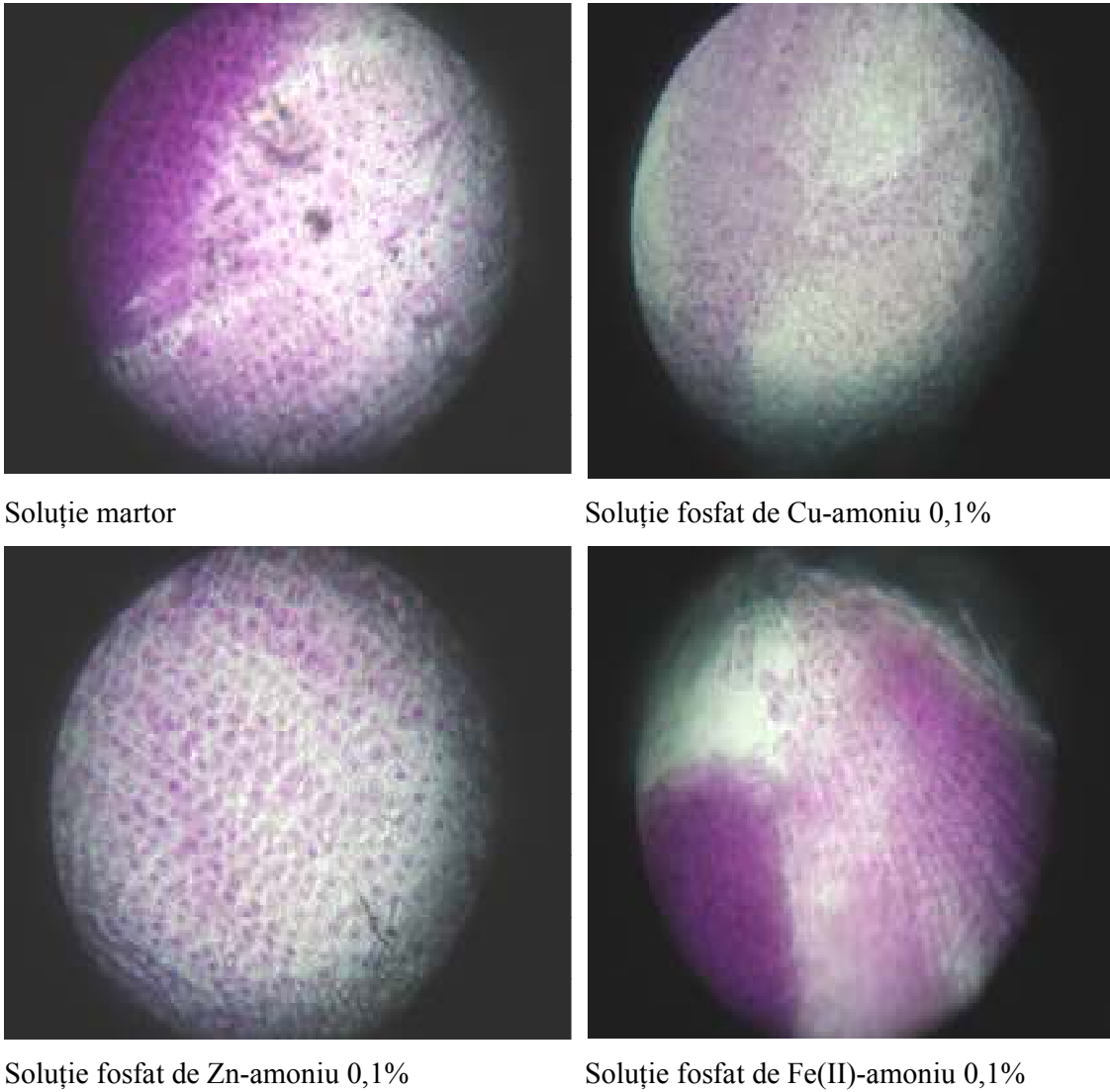


Figura 62. Rezultatele examinării microscopice a radicelelor germinate din soluții de concentrație 0,1% ale fosfaților de Cu, Zn și Fe(II)-amoniu

8.3.5. Concluzii

La nivel celular, modificările induse de soluțiile testate sunt evidente. Prin analiza microscopică s-au pus în evidență modificări de aspect, conținut celular, număr de celule aflate în diviziune, poziția și mărimea nucleului.

8.4. MODIFICAREA CANTITATIVĂ DE ACIZI NUCLEICI LA TRITICUM AESTIVUM L.

8.4.1. Material și metodă

Pentru determinarea cantitativă a acizilor nucleici în diferite țesuturi se poate utiliza metoda Spirin. Acizii nucleici sunt extrași din materialul biologic prin tratarea acestuia la cald cu soluții de acid percloric. Hidroliza acizilor nucleici cu formare de fragmente solubile este completă și extragerea lor din țesut este cantitativă și se realizează concomitent [167].

Materialul biologic este reprezentat de radicelele de *Triticum aestivum* colectate în cantitate de 5 g de la diferitele variante în tuburi de centrifugă, cu o capacitate de 20 ml. Se introduc 5-10 ml acid percloric 0,5N, probele se mențin 20 minute în baia de apă la 100°C. După răcire, probele se centrifughează la 5000-6000 rot/min, timp de 10 minute. Supernatantul este utilizat pentru citirea probelor la spectrofotometru.

Citirea probelor se realizează la două lungimi de undă: 270 nm și 290 nm, folosindu-se cuve de cuarț de 10 mm grosime, față de soluția de acid percloric 0,5N ca martor. Formula utilizată pentru calcul este:

$$C_g(\text{P-AN}) = \frac{D_{270} - D_{290}}{0,19}, \text{ unde:}$$

$C_g(\text{P-AN})$ = Concentrația fosforului nucleic, exprimat în g;

0,19 = indicele extincției * determinat experimental de către Spirin;

D_{270} = densitatea optică a hidrolizatului la 270 nm;

D_{290} = densitatea hidrolizatului ARN+ADN la 290 nm.

Formula de calcul pentru stabilirea concentrației acizilor nucleici: $C_g(\text{P-AN}) \times 10,3$
Concentrația fosforului $\times 10,3$ = concentrația acizilor nucleici mg%. Rezultatele sunt exprimate în acizi nucleici mg%.

8.4.2. Rezultate și interpretări

Rezultatele determinărilor sunt reprezentate în tabelul 32 pentru soluțiile testate la concentrații diferite.

Tabel 32. Concentrația acizilor nucleici determinată prin metoda Spirin

Proba	Concentrația soluției	Concentrația acizilor nucleici mg%
Martor		4,813
Soluție fosfat de Zn-amoniu	0,1%	3,564
	0,05%	3,458
	0,025%	4,065
	0,0125%	4,712
Soluție fosfat de Cu-amoniu	0,1%	2,385
	0,05%	3,007
	0,025%	3,214
	0,0125%	3,350
Soluție fosfat de Fe(II)-amoniu	0,1%	2,561
	0,05%	3,404
	0,025%	3,653
	0,0125%	4,220

Figurile 63, 64 și 65 reprezintă modificarea cantitativă de acizi nucleici exprimați în mg%, sub influența soluțiilor testate la concentrații diferite.

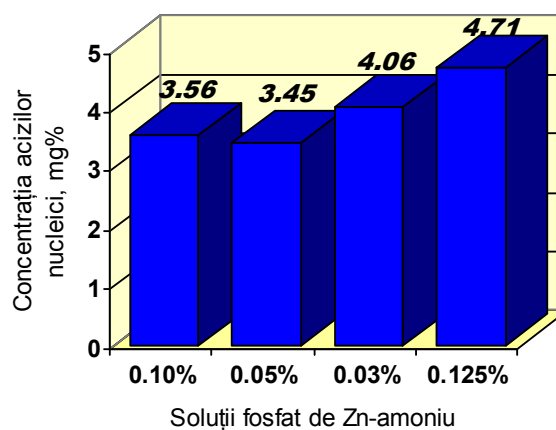


Figura 63. Modificarea cantitativă de acizi nucleici sub influența soluțiilor de fosfat de Zn-amoniu de concentrații diferite

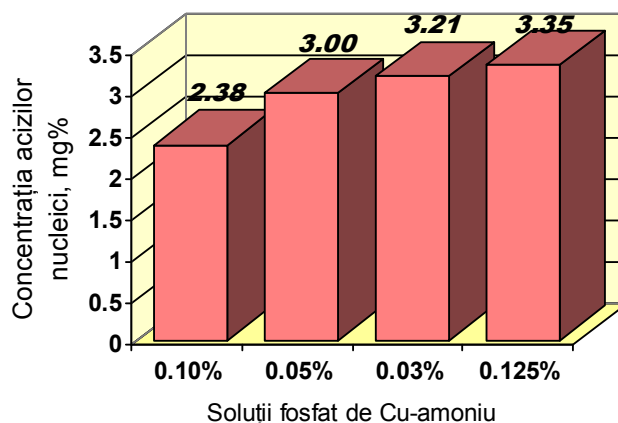


Figura 64. Modificarea cantitativă de acizi nucleici sub influența soluțiilor de fosfat de Cu-amoniu de concentrații diferite

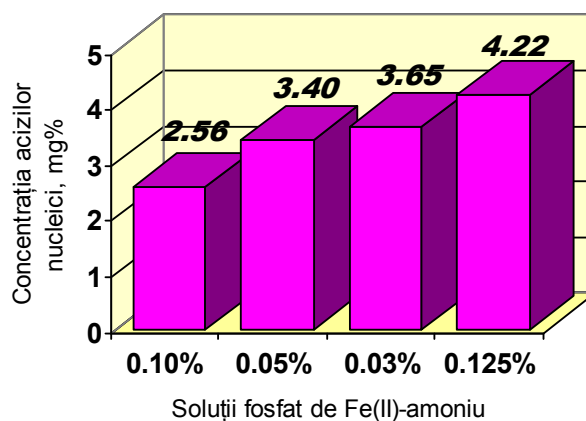


Figura 65. Modificarea cantitativă de acizi nucleici sub influența soluțiilor de fosfat de Fe(II)-amoniu de concentrații diferite

Tabelul 33 și figura 66 reprezintă valorile comparative obținute în urma testărilor și oferă o imagine sugestivă privind influența soluțiilor la concentrații identice, permițând stabilirea unei scale a toxicității pentru soluțiile testate.

Tabelul 33. Tabel comparativ cu valorile obținute în urma determinărilor prin metoda Spirin, pentru stabilirea concentrației de acizi nucleici.

Proba	Concentrația acizilor nucleici, mg%			
	Soluție 0,1%	Soluție 0,05%	Soluție 0,025%	Soluție 0,0125%
Martor	4,8138			
$\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,3852	3,0077	3,2146	3,3502
$\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,5612	3,4044	3,6537	4,2204
ZnNH_4PO_4	3,5643	3,4580	4,0654	4,7123

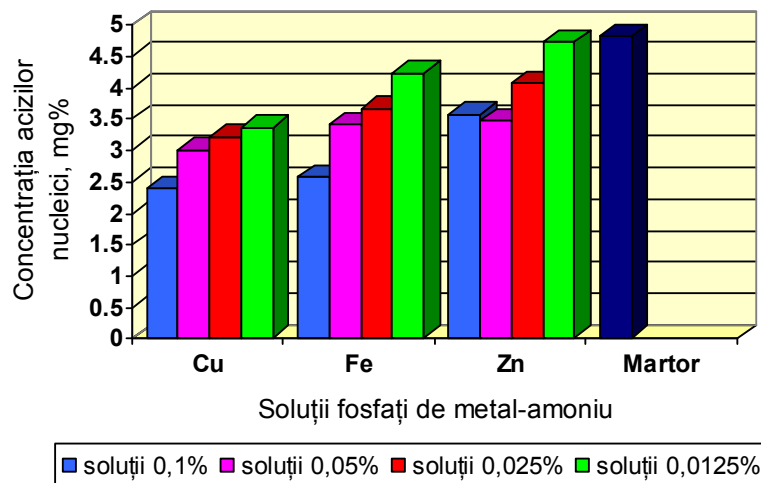


Figura 66. Variația concentrației în acizi nucleici la concentrații diferite ale fosfaților de metal-amoniu

8.4.3. Concluzii

Conținutul în acizi nucleici crește în perioada formării intense a celulelor și țesuturilor și semințelor, mai ales în primele 28 de zile de la fecundare.

În fazele următoare conținutul în ARN continuă să crească, contribuind efectiv la sinteza proteinelor de rezervă, în timp ce conținutul de ADN rămâne practic constant.

CAPITOLUL IX

PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale obținute în această lucrare, se propune procesul tehnologic de obținere a fosfaților de metal-amoniu ($\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnNH_4PO_4), prin prelucrarea soluțiilor de săruri corespunzătoare (CuCl_2 , FeSO_4 , ZnCl_2), cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac (figura 54).

Soluțiile tehnice sau reziduale se amestecă cu fosfat diamoniacal în soluție saturată, într-un raport bine definit. Masa de reacție omogenizată se încălzește la temperatura optimă a procesului și se neutralizează cu amoniac (soluție 25%), până la pH-ul optim al procesului.

După un timp de reacție determinat, suspensia de fosfați de metal-amoniu se supune procesului de decantare. Faza lichidă limpede se separă, iar precipitatul se supune procesului de filtrare. Soluția de la decantare și filtrare se adună într-un rezervor.

În cazul în care fosfatul de metal-amoniu va fi utilizat ca îngrășământ primar complex, precipitatul de la filtrare se supune direct procesului de uscare. Produsul uscat constituie îngrășământul primar complex cu microelementul dat. El poate fi folosit ca atare, sau la obținerea îngrășămintelor complexe cu microelemente, prin introducerea lui în procesul tehnologic, în topitura NP sau NPK, înainte de granulare.

Dacă fosfatul de metal-amoniu este destinat să fie utilizat ca fosfat tehnic, precipitatul de la filtrare se supune procesului de spălare cu apă. Apele de spălare se trimit la rezervor. Precipitatul spălat se supune procesului de uscare, iar produsul uscat constituie fosfatul de metal-amoniu tehnic.

Soluțiile reziduale de clorură de amoniu sau sulfat de amoniu se pot prelucra în îngrășămintele corespunzătoare (clorură de amoniu, sulfat de amoniu), sau pot fi folosite în alte scopuri.

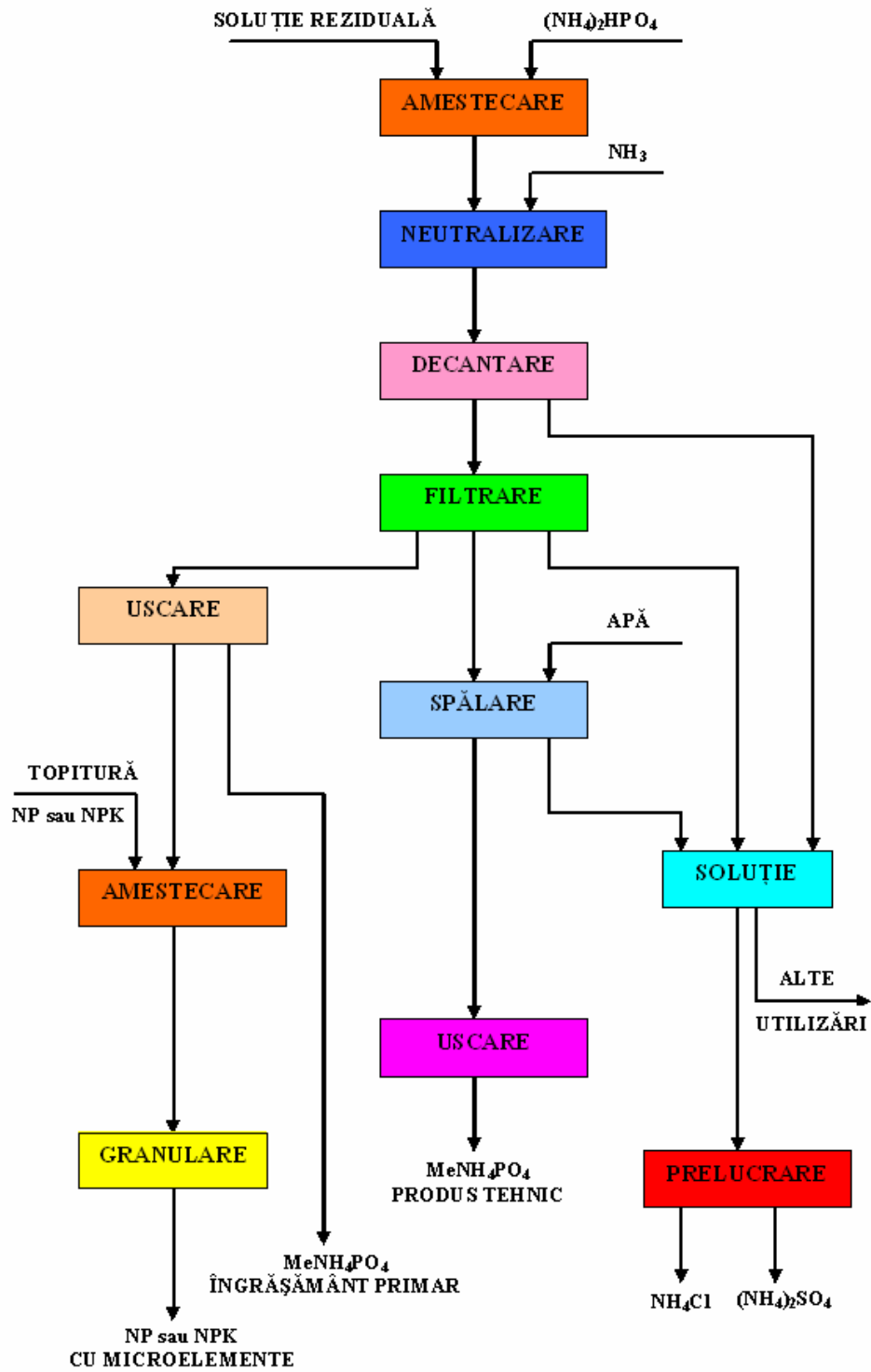


Figura 67. Fluxul tehnologic al procesului de obținere a fosfaților de metal-amoniu

Acest proces tehnologic ecologic asigură o recuperare avansată a cationilor (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) din soluțiile reziduale industriale și valorificarea lor sub forma unor produși valoroși, fosfații de metal-amoniu (îngrășăminte complexe primare cu microelemente, respectiv fosfați tehnici). Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător.

CAPITOLUL X

CONCLUZII

Studiile efectuate în această teză s-au axat pe procesele de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente, de tipul fosfaților de metal-amoniu, folosind ca sursă de microelemente soluții și nămoluri reziduale provenite din industria galvanică.

Cercetările de laborator au arătat că fosfatul de cupru-amoniu se poate obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de clorură de cupru. Între raportul $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a cuprului din soluțiile de clorură de cupru au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha \approx 100\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6$, temperatura 35°C , durata procesului de 40 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM arată că produsul obținut în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac reprezintă fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Studiile fitobiologice privind influența soluțiilor de fosfat de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ asupra germinării la *Triticum aestivi* L. au arătat că acestea nu sunt recomandate pentru accelerarea germinării semințelor, deoarece la toate concentrațiile

testate prezintă valori mai mari decât al etalonului. Mai mult, soluțiile de 0,1%; 0,05% și 0,025% prezintă activitate de inhibiție a germinării prin valori ce depășesc 50%. Soluția de 0,1% este puternic inhibant al morfo și histogenezei. Astfel, fosfatul de cupru-amoniu nu este recomandat pentru accelerarea germinării semințelor, ci are efecte benefice în accelerarea creșterii plantelor și la fructificare.

Prin acest procedeu se poate valorifica elementul cupru din soluții, respectiv ape reziduale, în produsul util fosfat de cupru-amoniu. Fosfatul de cupru-amoniu prezintă o stabilitate termică bună, ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul cupru, prin introducerea lui direct în topitură, înainte de granulare.

Fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat feros. Între raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a fierului din soluțiile de sulfat feros au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de fier(II)-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a fierului ($\alpha \approx 99,9\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Fe}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 7,5$, temperatura 35°C , durata procesului de 50-60 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM, arată că produsul obținut în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat feros cu fosfat diamoniacal și amoniac reprezintă fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

În urma analizelor fitobiologice asupra germinării la *Triticum aestivi* L, soluțiile de fosfat de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prezintă o activitate optimă, nu inhibă germinația și dezvoltarea cariopselor. Niciuna dintre soluțiile testate nu se apropie de pragul de 50% și, cu excepția soluției de 0,1%, toate celelalte au o acțiune de stimulare, fiind sub valoarea etalonului. Cea mai activă este soluția de concentrație 0,025% cu o valoare a factorului de inhibiție de 0,69. În concluzie, compusul testat îndeplinește din punct de vedere biologic scopul propus, calitatea de stimulant al germinării.

Prin acest procedeu se poate valorifica elementul fier din soluții, respectiv ape reziduale, în produsul util fosfat de fier(II)-amoniu. Fosfatul de fier(II)-amoniu prezintă o stabilitate termică bună, ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul fier, prin introducerea lui direct în topitură, înainte de granulare.

Prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de cupru și fier se pot obține produse al căror componenți principali sunt fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Datele experimentale arată că între raportul $\text{NH}_3:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+})$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a fierului și cuprului din soluțiile de clorură de cupru și fier au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfaților de cupru-amoniu, respectiv a fosfatului de fier(II)-amoniu.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului și fierului ($\alpha \approx 99,9\%$), respectiv formarea unui precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Fe}^{2+}+\text{Cu}^{2+}) = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,5$, temperatura 35°C , durata procesului de 55-65 minute.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, termogravimetrice și termice, studiile RX, FT-IR și SEM arată că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de cupru și fier cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de fier(II)-amoniu $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv fosfatul de cupru-amoniu $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Prin acest procedeu se pot valorifica elementele fier și cupru din soluții, respectiv ape reziduale, în produse utile de tipul fosfaților de metal-amoniu. Producții obținute prezintă o stabilitate termică bună, ceea ce permite utilizarea acestora la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementele cupru și fier, prin introducerea lor direct în topitură, înainte de granulare.

Prin cercetări de laborator s-a urmărit extragerea ionilor de zinc din nămolurile reziduale din industria galvanică și revalorificarea acestora sub formă de fosfat de zinc-amoniu. În primul rând, s-a realizat analiza nămolului în vederea stabilirii compoziției acestuia. Extracția ionilor metalici s-a realizat prin dizolvarea nămolului în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații. S-a observat că, odată cu creșterea concentrației acidului, are loc scăderea gradului de extracție al ionilor de zinc.

În vederea obținerii fosfatului de zinc-amoniu, s-a utilizat soluția cu cel mai mare grad de extracție al ionilor de zinc, cea rezultată în urma dizolvării nămolului cu soluție de acid clorhidric 10%. Pentru obținerea fosfatului de zinc-amoniu, s-a utilizat fosfat diamoniacal și soluție amoniacală 25%. S-a urmărit variația pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar).

Pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 98\%$) și obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, s-au stabilit condițiile optime: raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,02:1$, pH-ul masei de reacție $\text{pH} \approx 6,6$, temperatura 45°C , durata procesului 50-60 minute.

Studiile privind compoziția chimică și de fază, studiile termogravimetrice și termice, RX, FT-IR și SEM, arată că produsul obținut reprezintă fosfatul de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 . Fosfatul de zinc-amoniu prezintă o stabilitate termică bună, ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul zinc, prin introducerea lui direct în topitură, înainte de granulare.

Conform studiilor fitobiologice asupra germinării la *Triticum aestivi* L, soluțiile de fosfat de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 sunt mai active privind influența asupra germinării. Nu prezintă activitate de inhibiție, nicio valoare nu atinge pragul de 50%, dar numai una dintre soluții, cea de 0,05% are valoarea situată sub a etalonului. Această substanță stimulează germinarea numai în soluție de concentrație 0,05%.

În urma analizei produsului obținut, se observă că ionii metalici extrași din nămoluri pot fi valorificați sub formă de fosfați complecși cu microelemente, cu utilizări în tehnică sau ca îngrășămintă cu microelemente.

Pe baza rezultatelor obținute, s-a propus procesul tehnologic ecologic de obținere a fosfaților de metal-amoniu (fosfatul de cupru-amoniu, fosfatul de fier(II)-amoniu, respectiv fosfatul de zinc-amoniu), prin prelucrarea soluțiilor de săruri corespunzătoare (CuCl_2 , FeSO_4 , ZnCl_2) cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac.

BIBLIOGRAFIE

1. Iovi A., Iovi C., Negrea P., *Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*, Ed. Politehnica, Timișoara, 1999;
2. Iovi A., Iovi C., Negrea P., *Tehnologii ecologice. Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2000;
3. Davidescu U., Davidescu V., Lacătușu R., *Microelementele în agricultură*, Ed. Academiei, București, 1988;
4. Davidescu U., Davidescu V., *Agrochimie horticolă*, Ed. Academiei, București, 1992;
5. Iovi A., *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977;
6. *** *Fertilizer international*, nr. 278, 36, 1989;
7. *** *Fertilizer international*, nr. 259, 17, 1988;
8. Penas E. J., Sander D. H., *Using Phosphorus Fertilizers Effectively*, Published by Cooperative Extension, Institute of Agriculture and Natural Resources University of Nebraska Lincoln, NebGuide, 1993;
9. Chandrasekaran A., *Phosphorus Chemistry: Uses*, University of Massachusetts, AMHERT, USA, 2003;
10. Iovi A., Iovi C., *Tehnologii ecologice. Chimia și tehnologia fosfaților tehnici*, Ed. Politehnica, Timișoara, 2004;
11. *** *Fertilizer and their use*, Food and Agriculture Organisation of the United Nations International Fertilizer Industry Association, Rome, 2000;
12. Ripan R., Liteanu P., *Chimia metalelor*, vol. II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969;

13. Spacu P., Stan M., Georgiu C., Brezeanu M., *Tratat de chimie anorganică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1978;
14. Constantinescu G., Negoiu M., Roșca I., *Chimie anorganică preparativă*, Ed. Unipress, București, 1995;
15. Davidescu D., Davidescu V., *Agrochimia modernă*, Ed. Academiei, București, 1981;
16. Cristurean E., Marinescu D., Antoniu A., Olar R., Badea M., *Chimia metalelor*, Ed. Univ., București, 1988;
17. *** Pat. Spania, nr. 527568, 1985;
18. *** Pat. URSS, nr. 1933662, 1973;
19. *** Pat. URSS, nr. 2626716, 1980;
20. *** Pat. URSS, nr. 2647431, 1980;
21. *** Pat. URSS, nr. 1724652, 1992;
22. *** Pat. URSS, nr. 1751170, 1992;
23. Iovi A., Nimara A., Negrea P., Iovi C., *Chem. Bull. Tech. Univ.*, Timișoara, 37 (51), 1992, p.1;
24. Negrea P., Iovi A., *Chem. Bull. Tech. Univ.*, Timișoara, 39 (53), 1994, p. 91;
25. Negrea P., Iovi A., *Zilele Academice Timișene*, vol. I. Ed. Mirton, Timișoara, 1995, p. 53;
26. *** Pat. URSS, nr. 1117289, 1984;
27. *** Pat. SUA, nr. 54231999, 1969;
28. *** Pat. URSS, nr. 1551707, 1990;
29. *** Pat. Australia, nr. 554749, 1986;
30. Mannonova R. A., Mîrzaev F. M., Nabiev M. N., *Izv. VUZ, Him. i. Him. Tehn.*, 18, (2), 1975, p 261;
31. Iovi A., Nimară A., Urdea V. ș. a. *Rev. Chim.* 35 (8), 1993, p.738 ;
32. Iovi A., Nimară A., Urdea V., Haiduc C., *Bul. Șt. și tehn. al I.P. Timișoara*, Seria Chimie, 33 (47), 1988, p. 23;
33. *** Pat. RDG, nr. 19329, 1977;
34. *** Pat. Japonia, nr. 193487, 1989;
35. *** Pat. URSS, nr. 2644648, 1981;
36. *** *Crop nutrition*, Academics, Undergraduate Course, Hawaii, 2000;

37. Duffy B. K., Defago G., *Publication of the American Society for Horticultural Science*, 34, (2), 1999, p. 287;
38. Van Straalen N.M, Donker M.H., Vijer M.G., Van Gestel C.A.M, *Environmental pollution*, 136, 2005, p. 409;
39. Graham R.D, Ascher L.J., Hynes J.S., *Plant and Soil*, 146, 1992, p. 241;
40. Nambiar E.K.S., *Australian Journal of Soil Research*, 14, 1976, p. 67;
41. Timsina J., Connor D.J., *Field Crops Research*, 69, 2001, p. 93;
42. Norrgan D.A., Wernham J.A., *Minerals & Metallurgical Processing*, 8, 1991, p. 184;
43. Kuchar D., Fukuta T., Onyango M.S., Matsuda H., *Journal of Hazardous Materials*, 131, 2006, p. 185;
44. Kinoshita T., Yamaguchi K., Akita S., Nii S., Kawaizumi F., Takahashi K., *Chemosphere*, 59, 2005, p. 1105;
45. Vatistas N., Batolozii M., Arras S., *Journal of Power Sources*, 101, 2001, p. 182;
46. Veloso L.R.S., Rodrigues L.E.O.C., Ferreira D.A., Magalhaes F.S., Mansur M.B., *Journal of Power Sources*, 152, 2005, p. 295;
47. De Souza C.C.B.M., Tenorio J.A.S., *Journal of power Sources*, 136, 2004, p. 191;
48. Mester Z., Amgelone M., Brunori C., Cremisini C., Muntau H., Morabito R., *Analytica Chimica Acta*, 395, 1999, p. 157;
49. Altundogan H.S., Tumen F., *Hydrometallurgy*, 44, 1997, p. 261;
50. Avraamides J., Senanayake G., Clegg R., *Journal of Power Sources*, 159, 2006, p. 1488;
51. Sibley S.F., Buttermann W.C., *Resources, Conservation and Recycling*, 1995, p. 259;
52. Sagar A.D., Frosch R.A., *Journal of Cleaner Production*, 5, 1997, p. 39;
53. Magalhaes J.M., Silva J.E., Castro F.P., Labrincha J.A., *Journal of Environmental Management*, 75, 2005, p. 157;
54. Pehlivan E., Altun T., *Journal of Hazardous Materials*, 134, 2006, p. 149;
55. Simpson C., Laurie S.H., *Hydrometallurgy*, 51, 1999, p. 335;
56. Athanasiadis K., Helmreich B., *Water Research*, 39, 2005, p. 1527;
57. Sweileh J. A., El-Nemma E. M., *Analytica Chimica Acta*, 523, 2004, p. 287;

58. Dabrowski A., Hukichi Z., Podkocjalny P., Robens E., *Chemosphere*, 56, 2004, p. 91;
59. Trivuna K., Stevanovic S., *Chemosphere*, 64, 2006, p. 486;
60. Zhivkova S., Dimitrov K., Kyuchoukov G., Boyadzhiev L., *Separation and Purification Technology*, 37, 2004, p. 9;
61. Hsien Lee I., Wang Y .J., Chern Jia-Ming, *Journal of Hazardous Materials*, 123, 2005, p. 112;
62. Mohammadi T., Moheb A., Sadrzdeh M., Razmi A., *Separation and Purification Technology*, 41, 2005, p. 73;
63. Swain B., Sarangi K., Prasad Das R., *Journal of Membrane Science*, 277, 2006, p. 240;
64. Swain B., Sarangi K., Prasad Das R., *Journal of Membrane Science*, 243, 2004, p. 189;
65. Alguacil F.J., Alonso M., *Separation and Purification Technology*, 41, 2005, p. 179;
66. Masmoudi S., Amar R.B., Larbot A., Feki H.E., Salah A.B., Cot L., *Journal of Membrane Science*, 247, 2005, p. 1;
67. Nasernejad B., Esslam Zadeh T., Bonakdar Pour B., Esmail Bygi M., Zamani A., *Process Biochemistry*, 40, 2005, p. 1319;
68. Chungsyng L., Huantsung C., *Chemical Engineering Science*, 61, 2006, p. 1138;
69. Dahiya S., Shanwal A.V., Hegde A.G., *Chemosphere*, 60, 2005, p. 1253;
70. Dabek L., *Journal of Hazardous Materials*, 101, 2003, p. 191;
71. Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A., *Environmental Pollution*, 113, 2001, p. 121;
72. Brown S.L., Chaney R.L., Angle J.S., Baker A.J.M., *Soil Science Society of America Journal*, 59, 1995, p. 125;
73. Papadopoulos P., Rowel D.L., *Journal of Soil Science*, 40, 1989, p. 39;
74. Uygur V., Rimmer D.L., *European Journal of Soil Science*, 51, 1999, p. 511;
75. Brown P.H., *IFA International symposium on micronutrients*, 2004, p. 3;
76. Cakmak I., Gulut K., Marschner H., Graham R.D., *Journal of Plant Nutrition*, 17, 1994, p. 11;
77. Grewal H.S., Graham R.D., Renghel Z., *Plant and Soil*, 186, 1996, p. 219;

78. Rahrig P.G., *Materials Performance*, 2003, p. 22;
79. Rahrig P.G., *Plant Engineering*, 2004, p. 54;
80. Vourlias G., Pistofidis N., Stergioudis G., Polychroniadis E.K., *Solid State Sciences*, 7, 2005, p. 465;
81. Pistofidis N., Vouralias G., Chaliampalias D., Chrysafis K., Stergioudis G., Polychroniadis E.K., *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 2006, p. 221;
82. Stocks C., Wood J., Guy S., *Conservation and Recycling*, 444, 2005, p.153;
83. Silva J.E., Paiva A.P., Soares D., Labrincha A., Castro F., *Journal of Hazardous Materials*, 120, 2005, p. 113;
84. Rossini G., Bernardes A.M., *Journal of Hazardous Materials*, 131, 2006, p. 210;
85. Diego A., Villora G., Romero L., *Publication of the American Society for Horticultural Science*, 97, 2003, p. 121;
86. Youjun L., Ying X., Mingcan C., Bingshan L., *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, p. 1196;
87. Penderson G., Brink E., Timothy E., *Agronomy Journal*, 94, 2002, p. 895;
88. Bronson K. F., Trostle C. L., Scubert A. M., Booker J. D., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35, 2004, p. 1095;
89. Saleque A., Naher U., Islam A., Pathan A. B., Hossain T., Meisner C. A., *Soil Science Society of America Journal*, 68, 2004, p. 1635;
90. Blessington H. T., Reed D., *Hortscience*, 39, 2004, p. 1441;
91. Tabatabai M. A., Dick W. A., *Soil Biology and Biochemistry*, 11, 1979, p. 655;
92. Grzmil B., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1997, p. 5282;
93. Gupta A. P., *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2005, p. 325;
94. Huszcza C., Zawartka L., *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34, 2003, p. 2553;
95. Li Z., McLaren R. G., Metherell A. K., *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 47, 2004, p. 33;
96. Iovi C., *Rezumatul tezei de doctorat*, Lit. Univ. Politehnica, Timișoara, 1995;

97. McKenzie R. H., Kryzanowski L., *Food and Rural Development*, 1996;
98. Oliveira-Fihlo E. C., Lopes R. M., Jose F., *Chemosphere*, 2004, p. 364;
99. Negrea P., *Rezumatul tezei de doctorat*, Lit. Univ. Politehnica, Timișoara, 1995;
100. Kusmina N. A., *Proceedings of plant nutrition for sustainable food production and environment*, IFC Basel, 2000, p. 97;
101. Hons F. M., Stewart W. M., Hossner L. R., *Soil Science*, 25, 1986, p. 242;
102. Pode R., *Rezumatul tezei de doctorat*, Lit. Univ. Politehnica, Timișoara, 1995;
103. Hossner L. R., Phillips D. P., *Soil Science*, 35, 1971, p. 379;
104. Peterburgskiy A. V., *System of Fertilizer Use*, Kolos, Moscow 1984;
105. Lapina L. M., *Uspekhi Khim.*, 9, 1966, p. 1626;
106. Etienne J.-J., Bulle A., *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 1968, p. 1805;
107. Etienne J.-J., Bulle A., *Bull. Soc. Chim. France*, 5, 1969, p. 1534;
108. Paulik K. J., Paulik F., *J. Thermal Anal.*, 8, 1975, p. 567;
109. Schegrov L. N., *The Phosphates of Divalent Metals*, Naukova Dumka, Kiev, 1987;
110. Shkorik N. A., Samuskevich V. V., Prodan E. A., *Neorgan. Mater.*, 5, 1993, p. 667;
111. Samuskevich V. V., Prodan E. A., *Zh. Neorg. Khim.*, 66, 1993, p. 804;
112. Kopilevich V. A., Schegrov L.N., *Zh. Neorg. Khim.*, 37, 1992, p. 754;
113. Prodan E. A., Samuskevich V. V., *Stability and Reactivity of Phosphoric Salts*, Nauka i Tekhnika, Minsk, 1994;
114. Samuskevich V. V., Prodan E. A., *Vesti Akademii Nauk BSSR. Ser. Khim.*, 34, 1992, p. 26;
115. Pysiak J., Prodan E. A., Samuskevich V. V., Pacewska B., Shkorik N. A., *Thermochimica Acta*, 222, 1993, p. 91;
116. Prodan E. A., *Inorganic Topochemistry*, Nauka i Tekhnika, Minsk, 1986;
117. Iovi A., Negrea P., *Tehnologia îngrășămintelor minerale. Îndrumător de laborator*, Lit. Univ. „Politehnica”, Timișoara, 1997;
118. **Morgovan C.**, Sebeșan M., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 14, 2007, p. 61;

119. Bojiță M., Săndulescu R., Roman L., Oprean R., *Analiza și controlul medicamentelor*, vol.II, Editura Intelcredo Deva, 2003;
120. Skoog A.D., Holler F.J., Nieman A.T., *Principles of instrumental analysis*, Fifth Edition, Harcourt Brace College Publishers, 1998, p. 543;
121. Ștefănescu M., *Metode fizico-chimice aplicate în chimia analitică*, Editura Politehnica, Timișoara, 1998;
122. Kellner R., Mermet M.J., Otto M., Valcarel M., Widmer M.H., *Analytical chemistry. A modern approach to analytical science*, Second Edition, Wiley-Vch., 2004, p. 911;
123. Bungău S., Copolovici L., *Teorie și aplicații practice în analiza cantitativă*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2006;
124. Flewit P.E.J., Wild R.K., *Physical Methods for Materials Characterisation* Institute of Physics Publishing Ltd., London, 1994;
125. Harvey D., *Modern Analytic Chemistry*, Depaw University, International edition, 2000;
126. Burgot G., Burgot J. L., *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications*, 2^e édition, Lavoisier, 2006 ;
127. Nakanishi K., Solomon P. H., *Infrared absorption spectroscopy*, Holden-Day, Inc. San Francisco, 1977;
128. Pop V., Chicinaș I., Jumate N, *Fizica materialelor*, Presa Universitară Clujeană, 2001;
129. Goldstein J.I., Yakowitz H., *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New-York, 1975;
130. Huminicki D. M. C., Hawthorne F. C., *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Washington: Mineralogical Society of America / Geochemical Society, 48, 2002, p.123;
131. **Morgovan C.**, *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 14, 2007, p. 65;
132. **Morgovan C.**, Marian E., Iovi A., Bratu I., Borodi G., *The characterisation of copper-ammonium phosphate by X-ray powder diffraction, FT-IR and electronic microscopy (SEM) - Rev. Chim*, 60, 2009, sub tipar;
133. Ivashkevich L. S., Lyakhov A. S., Shulga N. V., Trifonov V. A., *Zeitschrift für Kristallographie* vol. 215, 2000, p. 231;

134. **Morgovan C.**, Sebeșan M., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 15, 2008, p. 145;
135. Galkova T. N., Pacewska B., Samuskevich V. V., Pysiak J., Shulga N. V., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 60, 2000, p. 1019;
136. **Morgovan C.**, Marian E., Iovi A., Bratu I., Borodi G., *Studies regarding obtaining process of iron(II)-ammonium phosphate from residual solutions- Rev. Chim*, 60, 2009, sub tipar;
137. Sebeșan M., Stănășel O., **Morgovan C.**, *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 14, 2007, p. 46;
138. Nriagu, J. O., Moore, P. B., *Phosphate minerals*, Springer-Verlag, Berlin, 1984;
139. Muntean C., Brandl W., Iovi A., Negrea P., *Thermochimica Acta*, 439, 2005, p. 21;
140. Kopilevich V. A., Shchegrov L. N., Panchuk T. K., *Russian Journal for Inorganic Chemistry* 36, 1991 p. 933, ;
141. Negrea P., Iovi A., Iovi C., *Chem. Bull. Tech. Univ.*, Timișoara, 41, 1996, p. 55;
142. Iovi A., Iovi C., *Rev. Chim.* 44, 1993, p. 648;
143. Reale P., Scrosati B., *Chem. Materials*, 15, 2003, p. 5051;
144. Magda A., Muntean C., Iovi A., Jurca M., Lupa L., Simon M., Pode V., *Rev. Chim.* 60, 2009, p. 226;
145. Ghiga R., Iovi A., Negrea P., Lupa L., Negrea A., Motoc M., Ciopec M., Anghel M., Popovici E., *Rev. Chim.* 60, 2009, p. 68;
146. Lupa L., Negrea P., Iovi A., Ciopec M., Motoc M., *Rev. Chim.* 58, 2007, p. 1075;
147. Yuan A. Q., Wu J., Huang K., Wu S., Tong Zh. F., *Materials Research Bulletin*, 43, 2008, p. 1339;
148. Ramajo B., Garcia J., *Thermochimica Acta*, 487, 2009, p. 64;
149. **Morgovan C.**, Marian E., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 14, 2007, p. 69;
150. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, New York, 1980;
151. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1966, p. 201;

152. Marian E., Jurca T., Banica F., Tița B., Tița D., *Rev. Chim.* 59, 2008, p. 495;
153. **Morgovan C.**, Sebeșan M., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 13, 2006, p. 46;
154. Sebeșan M., Stănășel O., Cozma A., **Morgovan C.**, *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 13, 2006, p. 40;
155. Lapina L. M., *Rus. Chem. Rev.*, 37, 1968, p. 693;
156. Iovi A., Iovi C., Negrea P., *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 51, 1997, p.62;
157. Iovi A., Iovi C., Negrea P., *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 42, 1997, p. 51;
158. Iovi A., *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 41, 1996, p.149;
159. Marian E., Jurca T., Kacso I., Borodi G., Bratu I., *Rev. Chim.* 60 , 2009, sub tipar;
160. Yan B., Gu J., *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Article in press;
161. Harrison W. T. A., Sobolev A. N., Phillips M. L. F., *Acta Crystallographica*, 57, 2001, p. 508;
162. Ravikumar R.V., Rao S.N., Reddy B.J., Reddy Y.P., *Ferroelectrics*, 189, 1996, p. 139;
163. Chand P., Agarwal O.P., *Spectrochimica Acta*, 47A, 1991, p. 775;
164. **Morgovan C.**, Marian E., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Chimie, 15, 2008, p. 148;
165. Moanță A., Rău G., Radu S., *Rev. Chim.*, 58, 2007, p. 229;
166. Popescu M., Dinu M., Toth O., *Farmacia*, 57, 2009, p. 424;
167. Gille E., Floria F., Mihăilescu R., Dănilă D., *Romanian Biological Sciences*, IV, 2006, p. 1.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	2
PARTEA I: ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE.....	3
CAP. I. IMPORTANȚA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE.....	4
1.1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente.....	4
1.2. Rolul microelementelor în metabolismul plantelor.....	5
1.2.1. Fierul.....	6
1.2.2. Cuprul.....	6
1.2.3. Zincul.....	6
1.2.4. Borul.....	7
1.2.5. Cobaltul.....	7
1.2.6. Manganul.....	7
1.2.7. Molibdenul.....	8
CAP. II. ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE.....	9
2.1. Îngrășămintele primare cu cupru.....	9
2.1.1. Azotatul de cupru.....	9
2.1.2. Carbonatul de cupru.....	10
2.1.3. Clorurile de cupru.....	12
2.1.4. Sulfatul de cupru.....	14
2.1.5. Fosfații de cupru.....	19
2.2. Îngrășămintele primare cu fier.....	20
2.2.1. Azotații de fier.....	20
2.2.2. Carbonatul de fier.....	20
2.2.3. Clorurile de fier.....	21
2.2.4. Sulfatii de fier.....	22
2.2.5. Fosfații de fier.....	25

2.3. Îngrășăminte primare cu zinc	27
2.3.1. Azotatul de zinc	27
2.3.2. Carbonatul de zinc	27
2.3.3. Clorurile de zinc	28
2.3.4. Sulfatul de zinc	30
2.1.5. Fosfații de zinc	33
CAP. III. VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE PENTRU OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE	35
3.1. Azotat de amoniu cu microelemente	35
3.2. Superfosfat cu microelemente	36
3.3. Fosfați de amoniu cu microelemente	37
3.4. Nitrofosfați cu microelemente	38
3.5. Îngrășăminte mixte cu microelemente	39
PARTEA A II-A: CERCETĂRI EXPERIMENTALE	41
CAP. IV. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE CUPRU-AMONIU	42
4.1. Generalități	42
4.2. Modul de lucru	42
4.3. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție	44
4.3.1. pH-ul masei de reacție	44
4.3.2. Gradul de separare a cuprului din soluție	47
4.3.3. Concluzii	51
4.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute	52
4.5. Studii de difracție RX	53
4.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale	54
4.7. Studii spectroscopice FT-IR	56
4.8. Studii SEM	57
4.9. Concluzii	60
CAP. V. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE FIER(II)-AMONIU	61
5.1. Generalități	61
5.2. Modul de lucru	61
5.3. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție	63
5.3.1. pH-ul masei de reacție	63

5.3.2. Gradul de separare a fierului din soluție.....	66
5.3.3. Concluzii.....	70
5.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	71
5.5. Studii de difracție RX.....	72
5.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	73
5.7. Studii spectroscopice FT-IR.....	74
5.8. Studii SEM.....	76
5.9. Concluzii.....	79
CAP. VI. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFAȚILOR DE CUPRU ȘI FIER-AMONIU DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE CUPRU ȘI FIER.....	80
6.1. Generalități.....	80
6.2. Modul de lucru.....	80
6.3. Studii asupra procesului de separare a cuprului și fierului din soluție.....	82
6.3.1. pH-ul masei de reacție.....	82
6.3.2. Gradul de separare a cuprului și fierului din soluție.....	84
6.3.3. Concluzii.....	88
6.4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	88
6.5. Studii de difracție RX.....	90
6.6. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	91
6.7. Studii spectroscopice FT-IR.....	92
6.8. Studii SEM.....	94
6.9. Concluzii.....	97
CAP. VII. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU DIN NĂMOLURI REZIDUALE CU CONȚINUT DE ZINC.....	98
7.1. Generalități.....	98
7.2. Modul de lucru.....	98
7.3. Studii asupra deșeurilor de zinc.....	100
7.3.1. Compoziția.....	100
7.3.2. Dizolvarea.....	100
7.4. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	101

7.4.1. pH-ul masei de reacție.....	101
7.4.2. Gradul de separare a zincului din soluție.....	103
7.4.3. Concluzii.....	108
7.5. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	108
7.6. Studii de difracție RX.....	110
7.7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	111
7.8. Studii spectroscopice FT-IR.....	112
7.9. Studii SEM.....	113
7.10. Concluzii.....	116
CAP. VIII. STUDII FITOBIOLOGICE PRIVIND INFLUENȚA FOSFAȚILOR DE METAL-AMONIU ASUPRA GERMINĂRII LA TRITICUM AESTIVUM.....	117
8.1. Considerații teoretice.....	117
8.1.1. Material și metodă.....	117
8.2. Influența soluțiilor de fosfați de metal-amoniu asupra germinării semințelor de Triticum aestivum L.....	118
8.2.1. Aspecte morfologice privind influența soluțiilor testate asupra germinării cariopselor de Triticum aestivum L.....	118
8.2.2. Determinarea factorului de inhibiție I%.....	119
8.3. Modificări citologice sub influența soluțiilor de fosfați de metal-amoniu. Influența asupra diviziunii celulare mitotice.....	125
8.3.1. Considerații teoretice.....	125
8.3.2. Material și metodă.....	125
8.3.3. Efectuarea determinărilor.....	126
8.3.4. Rezultate și interpretări.....	127
8.3.5. Concluzii.....	128
8.4. Modificarea cantitativă de acizi nucleici la Triticum aestivum L.....	129
8.4.1. Material și metodă.....	129
8.4.2. Rezultate și interpretări.....	129
8.4.2. Concluzii.....	132
CAP. IX. PROCESUL TEHNOLOGIC.....	133
CAP. X. CONCLUZII.....	136
BIBLIOGRAFIE.....	140