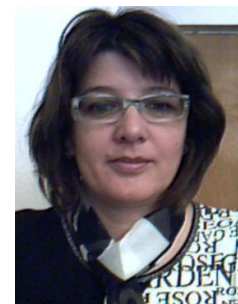


OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL PK CU MICROELEMENTUL CUPRU ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII CALITĂȚII RECOLTELOR

Șef de lucrări dr. ing. Adina NEGREA
Universitatea “Politehnica” din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. În anul 1996 a absolvit studiile aprofundate, specializarea Tehnologii de proces nepoluante. A obținut titlul de doctor în anul 2002. A publicat 82 de lucrări științifice în reviste de specialitate și în volumele manifestărilor științifice din țară și din străinătate, 11 cărți și a colaborat la realizarea a 28 de contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice.



Drd. ing. Mihaela CIOPEC
Universitatea “Politehnica” din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, promoția 2001. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea Tehnologii de proces nepoluante. Este doctorand cu frecvență din anul 2001, în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 32 articole și a colaborat la 8 contracte de cercetare.

Asist. ing. Lavinia LUPA
Universitatea “Politehnica” din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, promoția 2003. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea Tehnologii de proces nepoluante. Este doctorand cu frecvență din anul 2003, în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 57 articole și a colaborat la 13 contracte de cercetare.



Șef de lucrări dr. ing. Cornelia MUNTEAN
Universitatea “Politehnica” din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. A obținut titlul de doctor în anul 2003. A publicat 4 cărți și 35 de lucrări științifice în reviste de specialitate și în volumele manifestărilor științifice din țară și din străinătate. A colaborat la realizarea a 13 contracte de cercetare.

REZUMAT

Îngrășămintele cu microelemente constituite, astăzi, un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului. Prezența microelementelor în îngrășământ asigură o asimilare mai bună a macroelementelor de către plante. În lucrare sunt prezentate studiile privind stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere

a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu. S-a lucrat la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1), concentrații molare ale reactanților (0,075; 0,1; 0,15; 0,2 M) și temperaturi (25, 50, 75, 100 °C). Studiile efectuate au condus la concluzia că parametrii optimi ai procesului de obținere a pirofosfatului dublu de cupru și potasiu ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha = 99,5\%$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: $\text{pH} \sim 4,5 - 6$, raport molar $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1$, concentrația reactanților 0,1 M și temperatura de 25 °C. Produsul obținut poate fi utilizat pentru obținerea îngrășămintelor de tipul PK cu microelementul cupru, solide și lichide.

ABSTRACT

The fertilizers with microelements are at present an indispensable mean for the improvement of the crops in order to assure the food for the entire world population. The presence of the microelements in the fertilizer assures a better assimilation of the macroelements by the plants. The purpose of the studies presented in the paper was to find the optimum conditions for the obtaining process of the double copper and potassium pyrophosphate. We worked at various $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ molar ratios (0.5:1; 1:1; 1.5:1; 2:1), molar concentrations (0.075; 0.1; 0.15; 0.2 M) and temperatures (25, 50, 75, 100 °C). The studies carried out lead to the conclusion that the optimum parameters for the obtaining process of the double copper and potassium pyrophosphate are: $\text{pH} \sim 4.5 - 6$, $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ molar ratio = 1:1, concentration 0.1 M and the temperature of 25 °C. Working in these optimum conditions we reached a maximum copper separation degree ($\alpha = 99.5\%$) and we obtained a precipitate easy to settle, filtrate and wash, which can be used for the obtaining of solid or liquid fertilizers of type PK, containing copper as microelement.

Cuvinte cheie: fertilizers, microelement copper, double copper and potassium pyrophosphate

Keywords: îngrășămintă, cupru microelement, pirofosfat dublu de cupru și potasiu

1. INTRODUCERE

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune folosirea microelementelor alături de îngrășămintele de bază (N, P, K), în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Prin urmare, îngrășămintele cu microelemente constituie, astăzi, un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului.

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

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

Cuprul sporește rezistența plantelor la secetă și la bolile provocate de ciuperci, iar împreună cu manganul, zincul și magneziul mărește rezistența plantelor la ger. Insuficiența cuprului determină o întârziere a creșterii plantelor și o scădere accentuată a fructificării. Potasiul are un rol important în menținerea echilibrului acido-bazic din celule. O bună aprovizionare a plantei cu potasiu reduce consumul de apă și favorizează absorbția energiei luminoase. Pentru sinteza compușilor organici primari, potasiul îndeplinește rolul de acceptor, colector, acumulator și transportor de electroni și energie.

În lucrare sunt prezentate studii privind stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu. S-au urmărit realizarea unui grad maxim de separare a ionilor de cupru

și formarea unor produse ușor de decantat și filtrat, în vederea utilizării lor ca îngrășămintă de tipul PK cu microelementul cupru, solide și lichide.

2. MATERIALE ȘI METODE

În vederea stabilirii condițiilor optime de obținere a pirofosfatului dublu de cupru și potasiu s-a lucrat la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1), concentrații molare ale reactanților (0,075; 0,1; 0,15; 0,2 M) și temperaturi (25, 50, 75, 100 °C).

În soluția de pirofosfat de potasiu de concentrație bine stabilită, aflată la temperatură dată, s-a adăugat, sub agitare continuă, soluția de sulfat de cupru (cu diferite concentrații și la rapoarte molare bine determinate).

Instalația de laborator este prezentată în figura 1.

Masei de reacție i s-au determinat pH -ul și conductanța electrică la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+} : \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, concentrații molare și temperaturi.

Temperatura a fost menținută la valori constante, prin termostatare, pe toată durata procesului. Masa de reacție rezultată a fost supusă observației calitative din punct de vedere al aspectului, culorii și vitezei de sedimentare. Produsul precipitat, separat din soluție prin filtrare la vid, a fost spălat, uscat la început la temperatura camerei și, apoi, la 80 °C, timp de 4-5 ore, în etuvă [5].

Pentru determinarea pH -ului masei de reacție și a conductanței electrice s-a utilizat un pH -metru-conductometru Denver Instrument, model 250 [6, 7].

Conținutul de metale și potasiu al filtratului și al produsului solid a fost determinat cu ajutorul spectrofotometrului de absorbție atomică VARIAN Spectr AA 110 [6, 7].

Ionul pirofosfat a fost determinat spectrofotometric, prin metoda cu vanadomolibdat [8-10], folosindu-se spectrofotometrul Carry 50 la lungimea de undă $\lambda = 460 \text{ nm}$.



Fig. 1. Instalația de laborator

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

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele experimentale privind dependența pH-ului și a conductanței masei de reacție de raportul molar $\text{Cu}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, pentru soluții cu diferite concentrații molare ale reactanților, la temperatura de 25°C , sunt prezentate comparativ în figurile 2-5.

Se observă că există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Curbele prezintă aceeași alură în cazul tuturor concentrațiilor studiate. Curbele prezintă două inflexiuni, una la o valoare a raportului molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ de circa 0,5:1 și a doua la o valoare a raportului molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ de circa 1:1. Până la $\text{pH}\approx 6,5$, pH-ul masei de reacție scade lent odată cu creșterea raportului molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. În domeniul raportului $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ de circa 0,5: – 1:1, pH-ul masei de reacție cunoaște o scădere semnificativă (de la $\text{pH}\approx 6,5$ la $\text{pH}\approx 3$). În domeniul de rapoarte $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-} = 1:1 - 2:1$, pH-ul masei de reacție rămâne practic constant. La o valoare a raportului molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}\approx 0,55 :1$ și $\text{pH}\approx 5,5-6$, în soluție se formează o fază solidă, sub formă de precipitate ușor de decantat, filtrat și spălat. Ca atare, pH-ul masei de reacție este parametrul de control al procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu.

Studiile asupra dependenței conductanței de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ au urmărit stabilirea condițiilor optime de apariție a ionilor complecși cupru-pirofosfat în soluție. Cercetările experimentale au arătat că există o strânsă legătură între conductanță, raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ și concentrația reactanților, la aceeași temperatură (25°C). Alura curbelor dependenței conductanței de raportul molar

$\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților este asemănătoare. Acestea prezintă o schimbare de pantă bine definită, pentru toate concentrațiile, într-un domeniu al raportului molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}\approx 0,4:1 - 0,6:1$. Peste această valoare a raportului dat, în sistem apare fază solidă [11]. În concluzie, conductanța ne indică formarea în sistem a unor ioni complecși solubili.

Prin urmare, între pH-ul masei de reacție și conductanță există o corelare bine definită (fig. 2-5). Dacă se urmărește obținerea îngrășămintelor complexe lichide este necesar să se lucreze în sistem la valori ale raportului $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ mai mici decât cele corespunzătoare primei inflexiuni a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, respectiv corespunzătoare schimbării pantei conductanței.

Datele experimentale privind dependența pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la temperatura de 25°C , sunt prezentate în figura 6. pH-ul final al masei de reacție depinde de concentrația inițială a reactanților, la același raport molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, el cunoscând o creștere nesemnificativă odată cu mărirea concentrației reactanților. Se observă că pH-ul final al masei de reacție scade odată cu creșterea raportului molar, la aceeași concentrație.

Datele experimentale privind influența concentrației inițiale a soluțiilor asupra gradului de separare a cuprului (α) din soluții, la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ și temperatura de 25°C , sunt prezentate în figura 7. Se observă că gradul de separare a cuprului din soluții este influențat de concentrația inițială a soluțiilor, fiind maxim pentru valori ale concentrației reactanților de 0,1 M și 0,15 M.

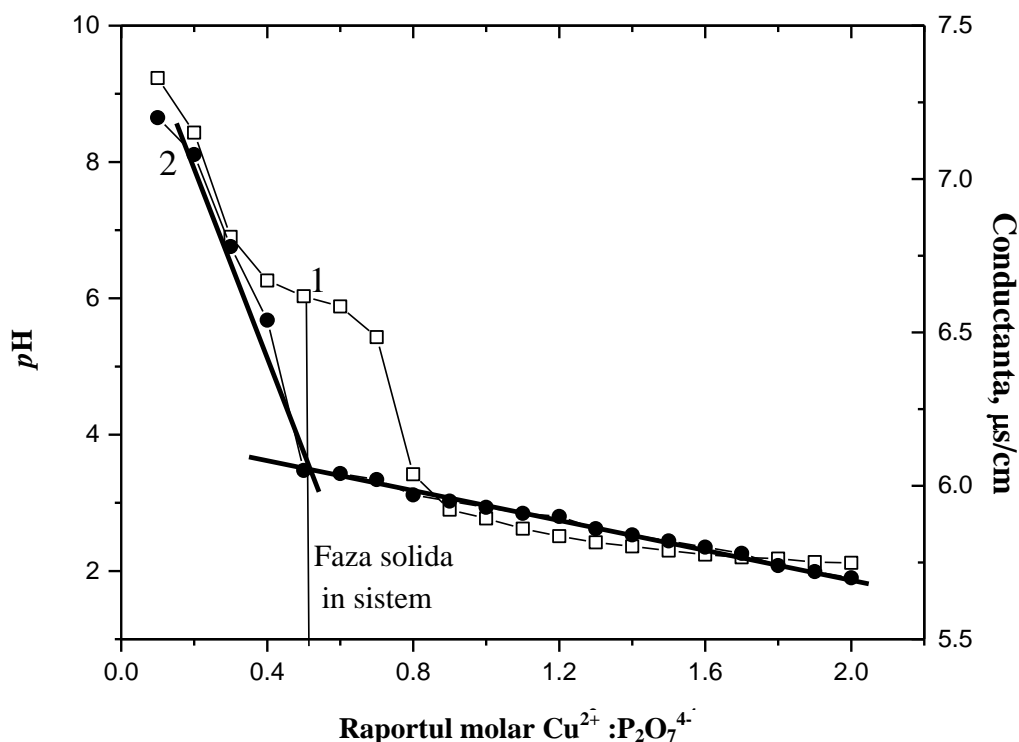


Fig. 2. Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la concentrația de 0,075 M și 25°C.

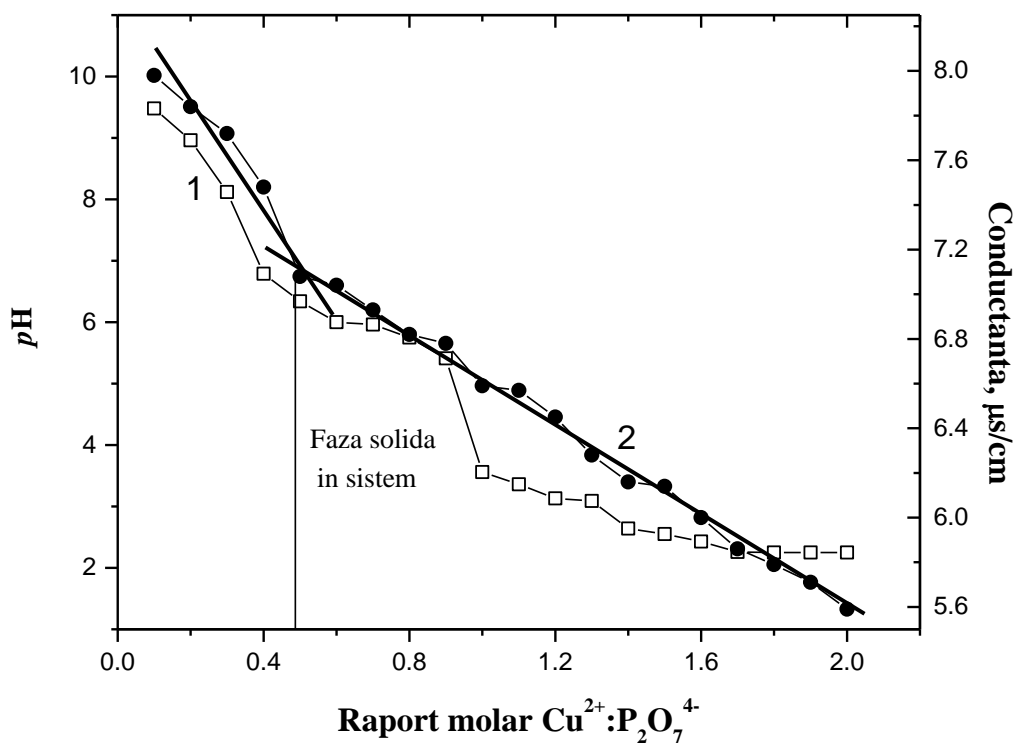


Fig. 3. Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la concentrația de 0,1 M și 25°C.

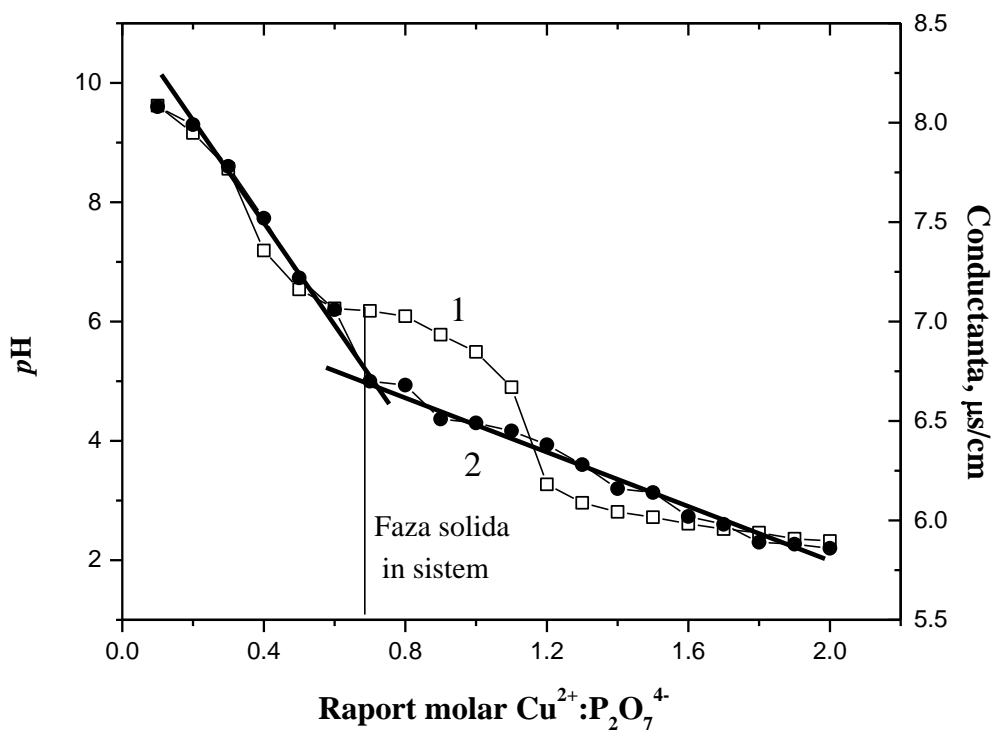


Fig. 4. Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la concentrația de 0,15 M și 25°C.

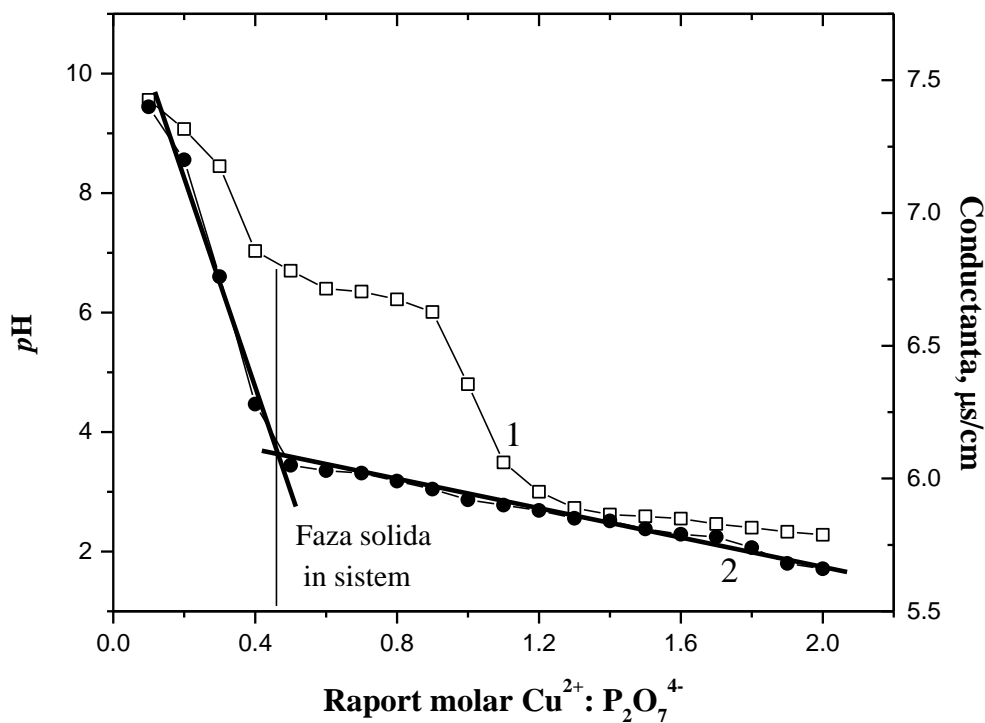


Fig. 5. Dependența pH-ului masei de reacție (1) și a conductanței (2) de raportul molar $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la concentrația de 0,2 M și 25°C.

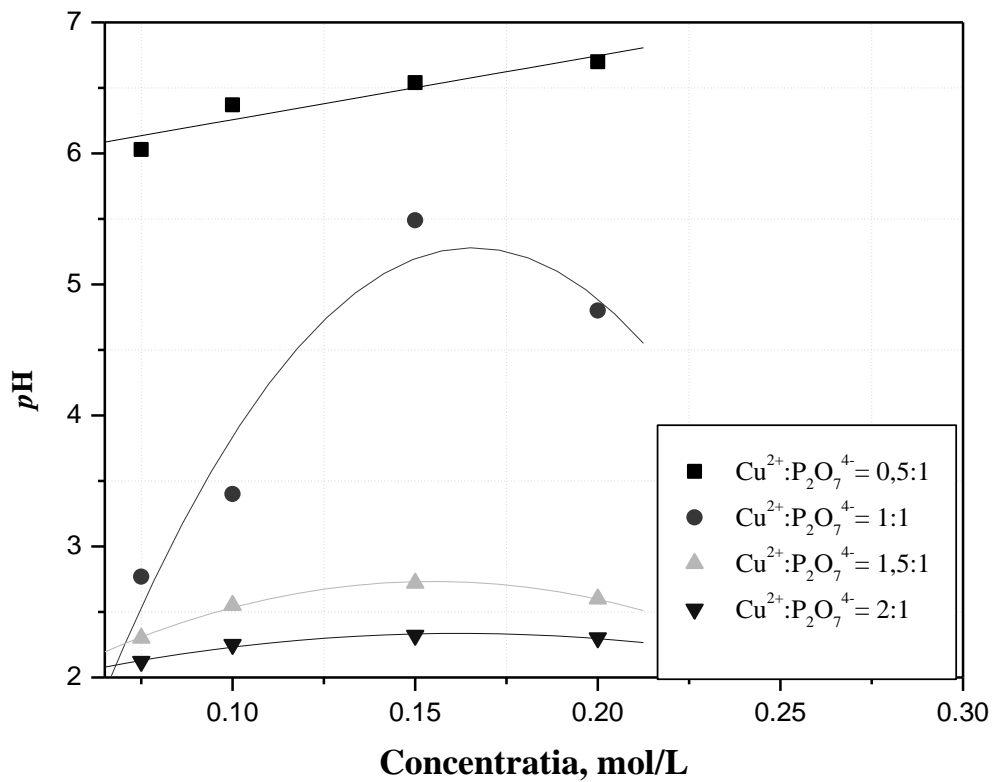


Fig. 6. Dependenta pH-ului final al masei de reacție de concentrația inițială a reactanților, la diferite rapoarte molare și 25°C.

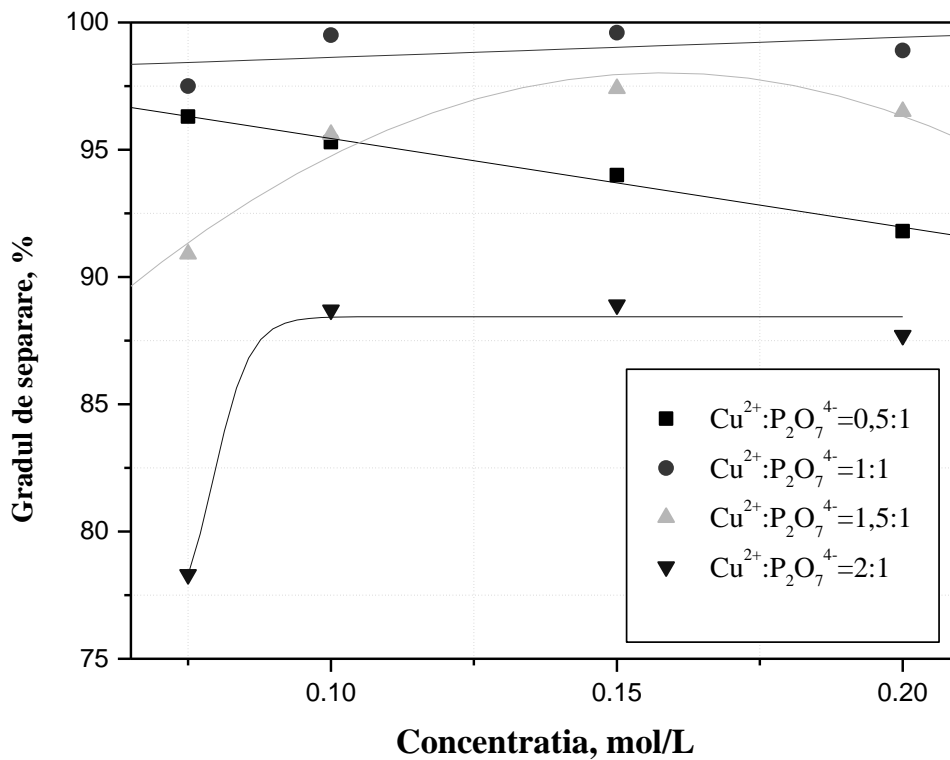


Fig. 7. Dependenta gradului de separare a cuprului de concentrația inițială a soluțiilor, la diferite rapoarte molare $\text{Cu}^{2+}:\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ și 25°C.

Dependența gradului de separare a cuprului de pH -ul final al masei de reacție și de raportul molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}$, la concentrația de 0,1 M și 25°C, este prezentată în figurile 8 și 9. Până la $pH = 4,5$, gradul de separare a cuprului din soluție crește brusc. În intervalul de pH 4,5-6,3, gradul de separare atinge valoarea maximă ($\alpha = 99,9\%$). La $pH > 6,3$

gradul de separare se micșorează brusc. Se poate considera că valoarea optimă a pH -ului final al masei de reacție este cuprinsă între 4,5 și 6, condiții ce determină formarea unui precipitat ușor de decantat, spălat și filtrat. În figura 9 se observă că gradul maxim de separare corespunde unui raport molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} = (0,5-0,9) : 1$.

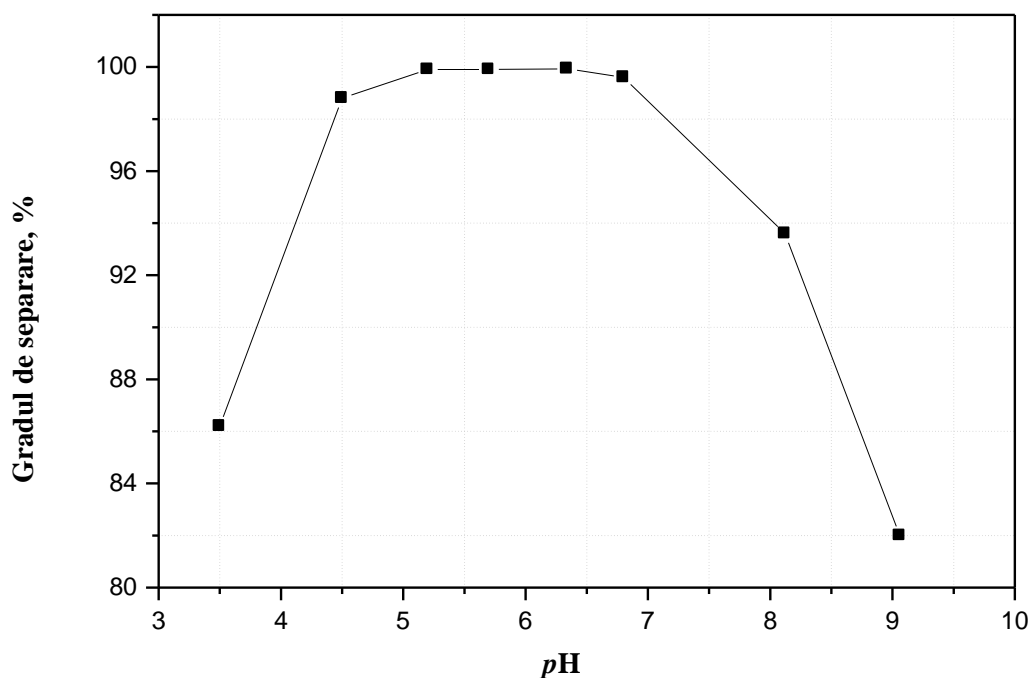


Fig. 8. Dependenta gradului de separare a cuprului (α) de pH -ul final al masei de reacție, la diferite raporte molare, la concentrația de 0,1M și 25°C.

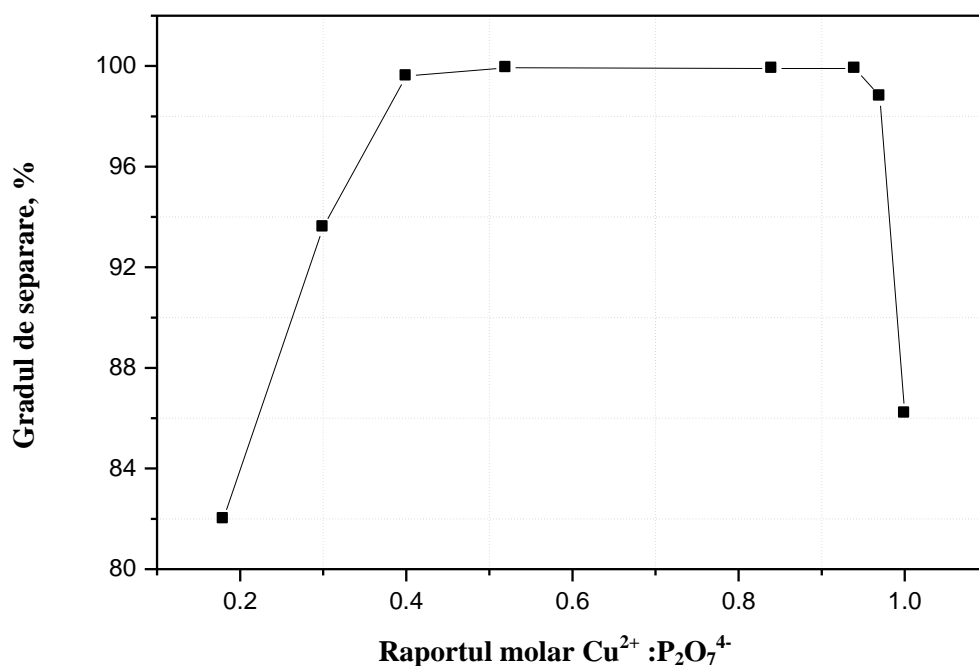


Fig. 9. Dependenta gradului de separare (α) a cuprului de raportul molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}$, la diferite valori ale pH -ului și 25°C.

Studiile privind dependența gradului de separare (α) a cuprului de temperatură s-au efectuat în condițiile optime stabilite anterior ($pH \approx 4,5-6$, concentrația reactanților 0,1 M și raportul molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$). Datele experimentale privind dependența gradului de separare a

cuprului (α) de temperatură sunt redată în tabelul 1. Se observă că temperatura influențează foarte puțin gradul de separare a cuprului. La 25°C se obține gradul maxim de separare $\alpha = 99,5\%$, ceea ce constituie un avantaj și din punct de vedere economic.

Tabelul 1. Dependența gradului de separare (α) a cuprului de temperatură, la raport molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$, concentrația reactanților 0,1 M și $pH = 6$.

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

Pe baza studiilor efectuate, am concluzionat că parametrii optimi ai procesului de obținere a pirofosfatului dublu de cupru și potasiu ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha = 99,5\%$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: $pH \approx 4,5 - 6$, raport molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$, concentrația reactanților 0,1 M și temperatura de 25°C.

4. CONCLUZII

Studiile prezentate în lucrare au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a pirofosfaților dubli de cupru și potasiu. S-a urmărit realizarea unui grad maxim de separare a ionilor de cupru și formarea unor produse ușor de decantat și filtrat, în vederea utilizării lor ca îngrășăminte de tipul PK cu microelementul cupru, solide și lichide.

În vederea stabilirii condițiilor optime pentru obținerea pirofosfatului dublu de cupru și potasiu, s-a lucrat la diferite rapoarte molare $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-}$ (0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1), concentrații molare ale reactanților (0,075; 0,1; 0,15; 0,2 M) și temperaturi (25, 50, 75, 100°C).

Studiile efectuate au condus la concluzia că parametrii optimi ai procesului de obținere a pirofosfatului dublu de cupru și potasiu, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ($\alpha = 99,5\%$), respectiv formarea unui precipitat

ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: $pH \approx 4,5 - 6$, raport molar $Cu^{2+}:P_2O_7^{4-} = 1:1$, concentrația reactanților 0,1 M și temperatura de 25°C.

5. BIBLIOGRAFIE

- Iovi, A., Corina Iovi, Negrea, P., *Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*, Editura Politehnica, Timișoara, 1999.
- Iovi, A., Corina Iovi, Negrea, P., *Tehnologii ecologice - Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000.
- Davidescu, D., Borlan, Z., Davidescu, V., Hera, C., *Chimizarea agriculturii. II. Fosforul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1974.
- Davidescu, D., Davidescu, V., *Chimizarea agriculturii. IV. Potasiul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1979.
- Iovi, A., Iovi, C., *Tehnologii Ecologice. Chimia și tehnologia fosfaților tehnici*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004.
- Pungor, E., *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press, New York, 1995.
- Pietrzyk, D.J., Frank, C.W., *Chimie Analitică*, Editura Tehnică, București, 1989.
- x x x *Phosphorus in water, Photometric Method, First Action*, AOAC Oficial Method 973.55, 1973.
- Lupu, L., Grigorescu, F., *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Editura Tehnică, București, 1986.
- Babko, A.K., Pilipenko, A.T., *Photometric Analysis. Methods of Determining Non-Metals*, Mir Publishers, Moscow, 1974.
- Ammar, I.A., Saad, A., *Electrochimica Acta*, 16(3), 1971, 383.