

Efecte generate de interacția ureei cu azotatul oi dihidrogenofosfatul de calciu

NICOLETA RADU¹, LÁNYI SZABOLCS², ILEANA RĂU³, ANA AURELIA CHIRVASE⁴

¹ I.N.C.D.C.P. ICECHIM București, Laborator Biotehnologie, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

² Universitatea Sapienția, Catedra de Științe Tehnice și Științe ale Naturii, Str. Piața Libertății, nr. 1, 530104, Harghita, România

³ Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045, Angers Cedex 01, Franța

⁴ Universitatea Politehnică București, Catedra de Bioinginerie și Biotehnologie, Str. Polizu, Nr. 1-7, 011061, București, România

The main procedures for fertiliser include one step in which the calcium must be removed. This element cannot be completely separated, so that during the ammonization the remnant calcium is transformed in to undesirable compounds for vegetables (insoluble orthophosphates). A lot of inorganic calcium salts interact with urea in order to form complex compounds, and thus the formation of insoluble compounds can be limited. Based on this fact, two complex compounds respectively $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ have been synthesized and characterized. Finally, two complex fertilizers type NP have been prepared with or without urea for which the solubility in different media was determined. The results obtained confirm the presence of the two compounds in the complex fertilizers synthesized with urea, and the prediction on the water solubility of phosphorus increased in the case of complex fertilizers manufactured with urea is confirmed.

Keywords: complex fertilisers, urea, phosphorus solubility

În prima jumătate a secolului XX, Maciej Sarnowski și Irena Scienska [1] au constatat că la adăugarea ureei în soluții de electroliți tari (printre electroliții studiați aflându-se și $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) presiunea de vapori a apei deasupra acestora crește brusc, un efect similar înregistrându-se și pentru soluțiile alcoolice [2]. Acești autori afirmau că abaterea de la Legea lui Raoult a anumitor sisteme ternare s-ar putea datora faptului că între cationii din soluție care sunt puternic solvatați și uree, ar putea exista o atracție puternică, atracție ce are ca efect înlocuirea masivă a moleculelor de apă din sfera de solvatare cu molecule de uree [2], ca urmare a excesului de sarcini negative existente în oxigenul amidic din uree (fig. 1).

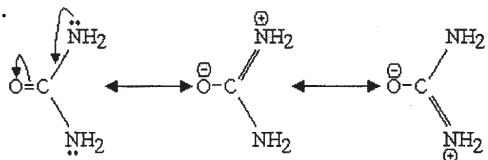


Fig. 1. Structura conjugată a moleculei de uree

Studiul sistemelor ternare de tip $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ și respectiv $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ a confirmat existența unor compuși de tip tetraureoazotat de calciu anhidru ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), tetraureoazotat de calciu trihidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$) și respectiv tetraureodihidrogenofosfat de calciu anhidru ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) (fig. 2, 3) [3, 4].

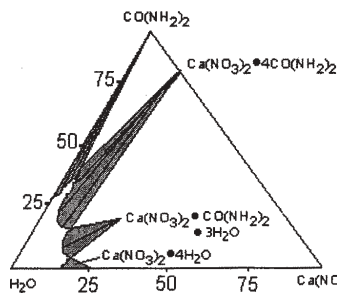


Fig. 2. Diagrama de solubilitate în sistemul $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ la 35°C [3]

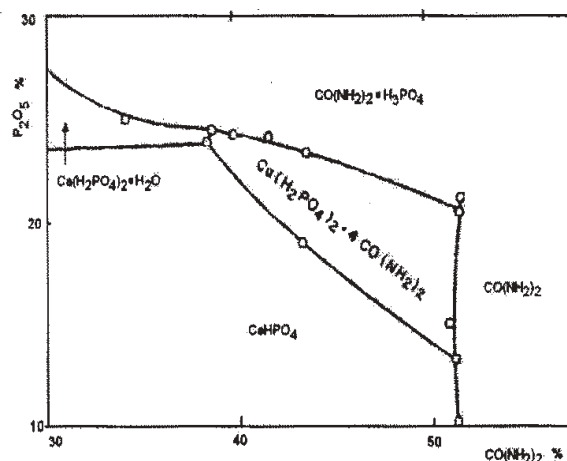


Fig. 3. Diagrama de solubilitate în sistemul $\text{CaO-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ la 35°C [4]

Partea experimentală

S-au sintetizat în laborator compușii $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ și respectiv $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, conform diagramei din figura 2 [3] și indicațiilor din literatură [4]. Cu o soluție reală rezultată din fluxul de fabricație al îngrășămintelor complexe tip NP, s-au sintetizat două tipuri de fertilizanți cu și fără adaos de uree conform schemei de flux din figura 4. Toate combinațiile și fertilizanții sintetizați s-au uscat la temperatura camerei până la masă constantă.

Reactivi

Pentru sinteza celor două combinații și respectiv a fertilizanților reali s-a utilizat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 99%, p.a., CaCO_3 99,5% și H_3PO_4 85%, de proveniență Merck. Soluția fosfonică s-a prelevat din fluxul de fabricație al îngrășămintelor complexe de tip nitrofosfați [5] și a avut următoarea compoziție: 5% Ca; 22,7% P_2O_5 și 13,4% HNO_3 . Pentru testele de solubilitate realizate cu fertilizanții NP sintetizați s-au utilizat soluții apoase acid formic și acid citric de concentrație 2%, precum și soluții de citrat de amoniu

* email: nicolbiotec@yahoo.com

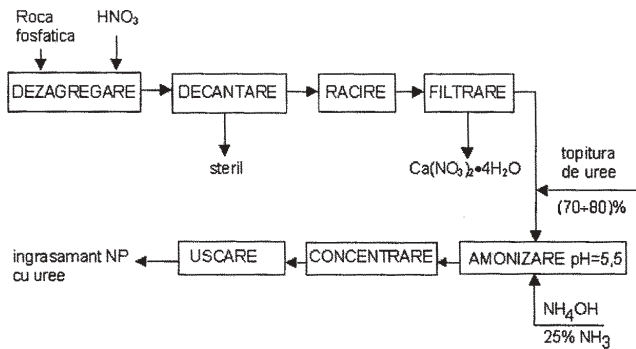


Fig. 4. Schema de obținere a îngrășămintelor complexe cu uree

neutru preparate din reactivi de puritate p.a (proveniență Merck) în conformitate cu normele actuale de analiză [6]. Testele de conductivitate s-au realizat în soluție de dimetilformamidă, p.a (proveniență Merck) [7].

Aparatură

Analiza elementală (Ca, P₂O₅) a produșilor sintetizați s-a realizat utilizând un spectrofotometru ICP-AES Varian, Italia, 1995. Spectrele IR s-au înregistrat în pastilă KBr utilizând un spectrofotometru FT-IR JASCO 620-2000. Spectrele electronice (UV-VIS) s-au înregistrat cu un spectrofotometru UV-VIS-NIR-JASCO 570 V-1999 prevăzut cu sferă integratoare pentru reflexie difuză. Difracțiile cu raze X s-au realizat utilizând un difractometru de raze X tip DRON 2.0 cu radiație Cu-α și filtru Ni. Măsurătorile de conductivitate s-au realizat cu un conductometru Radelkis, Ungaria 1994. Testele de solubilitate s-au realizat utilizând

un agitator tip UNIMAX HEIDOLPH 2005, Germania, la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

1. Determinările privind conținutul de Ca și P₂O₅ al celor două combinații cu uree realizate, au arătat că produșii obținuți sunt cei preconizați (tabelul 1). Fertilizantul complex de tip NP obținut fără uree conține 7% Ca și 38,2% P₂O₅, în timp ce fertilizantul cu uree conține o cantitate mai mică de calciu și fosfor, respectiv 6,2% Ca, 28,3% P₂O₅, ca urmare a prezenței ureei (tabelul 1).

2. În spectrele IR, s-au urmărit în principal benzile caracteristice grupărilor carbonil (C=O) și amino (NH₂) (tabelul 2). În scopul identificării cât mai corecte a acestora, în paralel s-a înregistrat și spectrul ureei. Rezultatele obținute, arată că banda din uree caracteristică grupării C=O se deplasează de la 1677,59 cm⁻¹ la 1700 ÷ 1715 cm⁻¹ pentru Ca(NO₃)₂·4CO(NH₂)₂ (tabelul 2). În cazul combinației Ca(H₂PO₄)₂·4CO(NH₂)₂ se remarcă prezența a două benzi caracteristice grupării C=O la 1666,7 și respectiv la 1683,3 cm⁻¹. Deplasarea benzii caracteristice vibrației de alungire a legăturii C=O către numere de undă mai mari se poate datora unor legături de tip donor acceptor realizate între oxigenul amidic și cationul metalic din sărurile de calciu (azotat și/sau fosfat), ceea ce conduce la întinderea legăturii C=O.

În fertilizantul cu uree această bandă se regăsește la 1680 cm⁻¹, și se poate datora suprapunerii benzilor din cele două combinații care se regăsesc în fertilizantul obținut. Vibrațiile de alungire simetrice și antisimetrice ale grupărilor NH₂ care în uree se regăsesc la 3338,6 și respectiv

Tabelul 1
COMPOZIȚIA ELEMENTALĂ A PRODUSILOR SINTETIZAȚI

COMBINAȚIA	%Ca		%P ₂ O ₅	
	calculat	găsit	calculat	găsit
Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	9,6	9,9	-	-
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	11,8	11,8	29,8	29,9
Fertilizant NP fara uree	-	7	-	38,2
Fertilizant NP cu uree	-	6,2	-	28,2

Tabelul 2
ATRIBUIREA BENZILOR DIN SPECTRUL IR AL COMBINAȚIILOR ȘI FERTILIZANȚILOR SINTETIZAȚI [8-10]

CO(NH ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	NP simplu	NP cu uree	Atribuiri
1	2	3	4	5	6
559,45			539,95	489,5; 555,5	v _{H2PO4} ; Δ schelet; v _{PO4} ³⁻
573,02			561,03		Δ schelet; v _{PO4} ³⁻
	825; 875	866,6	823,4+840		v _{NO2}
1003,53					v ^s _{C-N}
	1040÷1060		1033,69	1048,5	v _{NO2}
1152	1170	1134		1153,5	δ _{NH2}
	1320÷1350			1358,4	v _{NO2}
1385,7	1370	1400	1383,92 - 1399,75	1400,44	neatribuit
1466,3	1495	1467		1466,4	v ^a _{C-N}
1597	1600	1600÷1640		1603,4	δ _{NH2}
1627,3		1641,7	1643,72	1630,4	δ _{NH2}
1677,59	1705÷1715	1666,7; 1683,3		1680	v _{C=O}
	3220÷3300			3221	v _{NH...O}
3338,6	3340			3349,4	2v ^s _{NH2}
3439,22	3460			3444,37	2v ^a _{NH2}

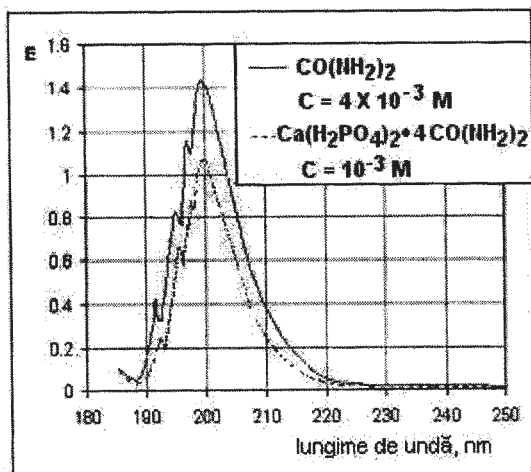


Fig. 5. Spectrul UV al $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ și al $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ în soluție apoasă

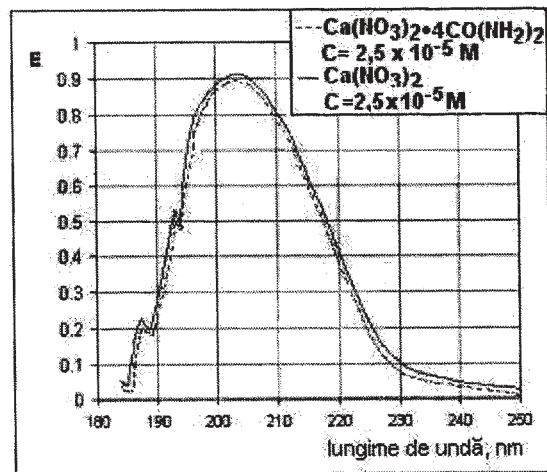


Fig. 6. Spectrul UV al $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ și al $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ în soluție apoasă

Tabulul 3

CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ A CELOR DOI COMPUȘI ÎN SOLUȚII DE DIMETILFORMAMIDĂ ($c=10^{-3}\text{M}$)

Combinatia	Conductivitate molară, μS	Tip electrolit [7]
KNO_3	70-80	1:1
BaCl_2	135-175;	1:2
AlCl_3	200-250	1:3
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	90	1:2
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	11	neelectrolit

Tabulul 4

DISTANȚELE INTERPLANARE PENTRU COMBINĂRILE ȘI FERTILIZANȚII SINTETIZĂRI

NP+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	2	3	4	5	6	7
5,56	5,57	5,68	4,374	9,03	8,35	8,51
5,31	5,32	4,77	3,95	8,43	6,07	6,81
5,08	5,05	4,19	3,88	7,56	4,98	5,61
5,05	4,94	4,05	3,00	7,31	4,17	5,31
4,42	4,464	3,77	2,80	6,66	3,72	5,22
4,02	4,13	3,59	2,50	6,24	3,63	4,72
4,00	4,03	3,47	2,39	5,83	3,47	4,29
3,37	4,00	3,27		5,75	3,25	4,06
3,43	3,78	3,08		5,61	3,12	3,93
3,36	3,75	2,93		5,25	3,07	3,73
3,20	3,67	2,87		4,98	3,04	3,67
3,12	3,64	2,67		4,67	3,01	3,43
3,07	3,36	2,64		4,44	2,97	3,37
3,06	3,22	2,61		4,33	2,84	3,34
2,78	3,14	2,53		3,02	2,78	3,32
2,65	3,08	2,31			2,73	3,18
2,54	3,06				2,56	3,02
2,51	2,88				2,48	2,94
	2,82				2,31	2,78
	2,79				2,24	2,70
	2,79					2,63
	2,72					2,51
	2,66					2,39
	2,54					2,29
	2,48					
	2,47					
	2,37					
	2,35					
	2,25					
	2,246					

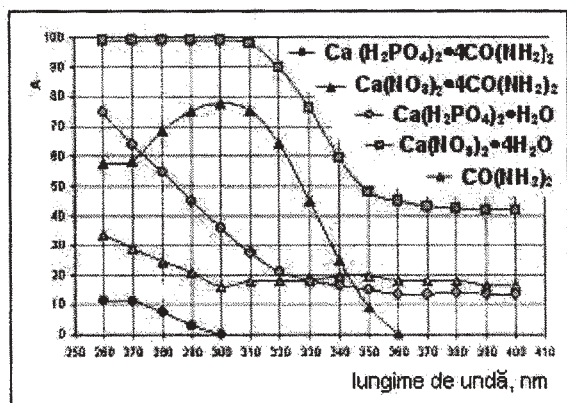


Fig. 7. Spectre de reflexie pentru $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

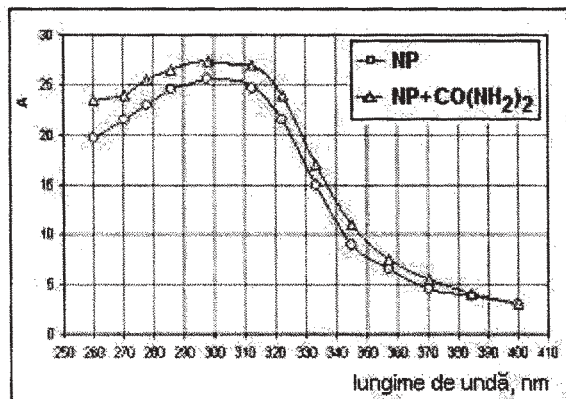


Fig. 8. Spectre de reflexie pentru fertilizantii NP simplu și NP cu uree

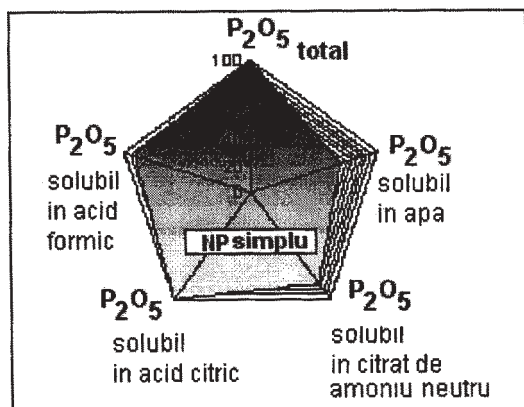


Fig. 9. Solubilitatea fosforului în diferite medii (îngrășământ complex de tip NP fără uree)

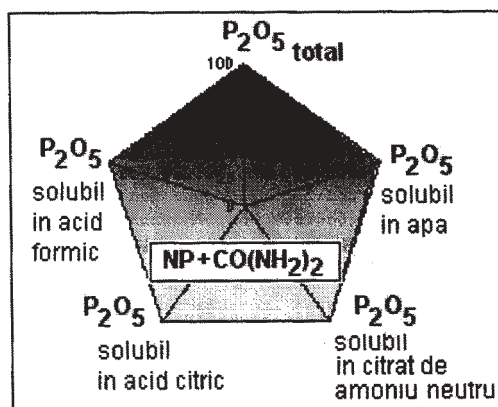


Fig. 10. Solubilitatea fosforului în diferite medii (îngrășământ complex de tip NP cu uree)

$3439,22 \text{ cm}^{-1}$ apar în combinația $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ la 3340 cm^{-1} și respectiv la 3460 cm^{-1} , fapt care sugerează alungirea legăturii N-H, ca urmare a existenței unor legături de hidrogen realizate între hidrogenul amidic și oxigenul nitric. Acest fapt este confirmat de apariția unei benzi la $3220 \div 3300 \text{ cm}^{-1}$ în combinația $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ și respectiv la 3221 cm^{-1} în fertilizantul sintetizat cu uree. Deplasările vibrațiilor de alungire simetrice și antisimetrice din grupările NH_2 din uree la valori mai mari ale numărului de undă în molecula $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, se regăsesc și în fertilizantul sintetizat cu uree sub forma unor benzi care apar la $3349,4 \text{ cm}^{-1}$ și respectiv la $3444,34 \text{ cm}^{-1}$, fapt care confirmă prezența compusului $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ în fertilizantul complex cu uree precum și existența legăturilor de hidrogen dintre grupările amino și azotat (NO_3) sau hidroxil fosfatic.

3. Spectrele electronice realizate în soluție apoasă pentru uree, îngrășăminte complexe sintetizate în absența sau în prezența ureei și combinațiile care se presupun a se regăsi în fertilizantul complex cu uree (fig. 5 și 6) arată că tranzițiile electronice din spectrul tetraureozotatului de calciu aparțin grupării azotat, iar cele din spectrul tetraureodihidrogenofosfatului de calciu, aparțin unei părți din uree.

4. Spectrul electronic de reflexie pentru combinația ureei cu azotatul de calciu scoate în evidență un maxim centrat la 300 nm , maxim care aparține tranzițiilor din gruparea azotat, deplasat hipercrom față de cel prezent în spectrul ureei (fig. 7).

În cazul combinației ureei cu $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, se înregistrează un efect hipocrom și batocrom comparativ cu spectrul ureei și fosfatului simplu.

Pentru fertilizantul care conține uree, se constată un efect hipercrom cu maxim deplasat ușor batocrom față de fertilizantul sintetizat fără uree; astfel lungimea de undă crește de la $297,7 \text{ nm}$ (maxim datorat tranzițiilor din gruparea azotat) pentru fertilizantul simplu, la 298 nm pentru fertilizantul cu uree (fig. 8), maxim relativ apropiat de cel din $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, fapt care confirmă prezența acestui compus în fertilizantul sintetizat.

5. Măsurătorile de conductivitate electrică (tabelul 3) realizate indică faptul că $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ este un electrolit de tip 1:2 iar $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ este neelectrolit.

6. Calculul distanțelor interplanare pentru compușii simplii (uree, azotat de calciu, dihidrogenofosfat de calciu) combinațiile cu uree (tetraureozotat de calciu, tetraureodihidrogenofosfat de calciu) și fertilizantii NP cu sau fără uree, a condus la concluzia că în spectrul de difracție de raze X al fertilizantului cu uree se regăsesc liniile combinațiilor complexe preconizate precum și alte linii neidentificate, atribuite probabil altor compuși formați în urma interacției produselor de amonizare cu ureea [11-15].

7. Determinările de solubilitate realizate au arătat că în fertilizantul cu uree fosforul solubil în apă are o pondere mai mare față de produsul fără uree (fig. 9, 10).

Concluzii

Sinteza și caracterizarea fizico-chimică a unor combinații de tip $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ și respectiv $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a arătat că, între oxigenul amidic și cationul metallic există interacții de tip transfer de sarcină, iar între hidrogenul amidic și oxigenul nitric sau fosfatic se formează legături de hidrogen.

Benzile din spectrul IR ale $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ și respectiv $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ se regăsesc în

fertilizantul sintetizat cu uree, ceea ce sugerează existența acestor combinații în îngrășămintele complexe realizate cu adaos de uree, fapt susținut și de studiile de difracție cu raze X unde se regăsesc linii care aparțin celor două combinații sintetizate.

Spectrele electronice realizate în soluție apoasă și în solid arată că, în combinațiile sintetizate au loc tranziții electronice caracteristice grupării azotat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; NH_4NO_3 ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) și respectiv unei părți din ureea conținută în $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Aceste tranziții se regăsesc în parte și în fertilizantul complex cu uree.

Măsurătorile de conductivitate electrică realizate în dimetilformamidă au indicat pentru combinația $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ un electrolit de tip 1:2, iar pentru $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \times 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ un neelectrolit. Coroborând informațiile obținute din spectrele IR cu cele obținute din spectrele electronice și, respectiv, din măsurătorile de conductivitate electrică se pot propune pentru cele două combinații următoarele structuri: $[\text{Ca}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4](\text{NO}_3)_2$, și respectiv $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2](\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2$.

Testele de solubilitate în diferite medii realizate pentru fertilizantul sintetizat confirmă creșterea ponderii fosforului solubil în apă și în citrat de amoniu neutru pentru fertilizantul cu uree, prezența acesteia având ca efect limitarea procesului de retrogradare a fosforului în timpul amonizării, probabil și datorită formării celor două combinații.

Bibliografie

1. SARAŃOWSKI, M., WITOLD, M., Chim. Ind. (Paris), 94, nr. 5, 1965, p. 490-3
2. BERGMAN, A., G., MARKINA, M., V., Zh. Neorg. Khim., 12, nr. 3, 1967, p. 801-4
3. KUEMMEL, R., WITTENBERG, H., Z. Chem., 17, nr. 12, 1977, p. 454-5
4. FRAZIER, A., W., LEHR, S., J. Agric. and Food Chem., 15, nr. 2, 1967, p. 345
5. IOVI, A., IOVI, C., Chimia și Tehnologia Îngrășămintelor Complexe, Editura Politehnică, Timișoara, 1999
6. *** The AQUIS of the European Union under the Management of DG III, Chemicals, 3C, 20 mai 1998
7. BURGESS, J., Metal Ions in Solutions, Ellis Horwood, New York, 1978
8. NAKAMOTO, R., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1986
9. BALABAN, A.T., BANCIU, M., POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. științifică și Enciclopedică, București, 1993
10. NYQUIST, R., A., KAGEL, R., O., Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York and London, 1971.
11. DRUZHININ, I. G., SHARSHENOVA, R., BELEKOV, O., Neorg. i Organ. Sintez, 1977, p. 131
12. SULLIVAN, J. M., KIM, Y. K., WAERSTAD K. R., Tennessee Valley Authority, Patent U.S. 4507139 / 1985-03-26
13. *** E.F.M.A., Production of NPK Fertilizers by the Mixed Acid Route, Booklet no. 8/8, 2000, Belgium
14. WIESENBERGER, H., State of the Art for the Production of Fertilizers with Regard to the L.P.P.C. Directive, 2002, Austria
15. MUNTEAN, C., BRANDL W., IOVI, A., NEGREA, P., Thermochemica Acta, 439, nr. 1-2, 2005, p. 21

Intrat în redacție: 4.07.2006