

Melasoje esančių fiziologiškai aktyvių medžiagų sąveika su karbamidu

G. Navickaitė, R. Paleckienė, A. M. Sviklas

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas gintare.navickaite@ktu.lt

Gauta 2010 m. gegužės 5 d.; priimta spaudai 2010 m. gegužės 20 d.

Bioaktyvatoriai – fiziologiškai aktyvios medžiagos dalyvauja medžiagų apykaitos procesuose. Jos gali būti naudojamos vienos arba kartu su trąšomis. Kaip natūralios kilmės bioaktyvatorius gali būti naudojama cukraus pramonės gretutinis produktas – melasa. Joje yra junginių, žinomų ir naudojamų kaip fiziologiškai aktyvios medžiagos. Kadangi melasoje yra gana daug skruzdžių rūgšties (iki 8 %), tai buvo tirta melasos komponento – skruzdžių rūgšties sąveika su karbamidu, kuris yra naudojamas kaip azoto trąša, o taip pat ir sudėtinių trąšų komponentas. Nustatyta, kad karbamidai su skruzdžių rūgštimi reaguoja moliniu santykiu 1 : 1 ir 1 : 2 bei sudaro kristalines medžiagas: karbamido formiatą ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{HCOOH}$) bei karbamido diformiatą ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{2HCOOH}$), kurios buvo išanalizuotos instrumentinės analizės metodais: diferencine terminė, infraraudonųjų spindulių molekuline absorbcine spektrine analizėmis.

Įvadas

Augalų augimui ir vystymuisi didelės įtakos turi hormoninė sistema, veikianti ląstelėje, audinyje ir visame augale. Naudojant augimo reguliatorius – galima pakeisti augalo hormonus, jų kiekį skirtinguose augalo organuose ir taip pakeisti augalo augimą bei vystymąsi tam tikra linkme [1]. Augimo reguliatoriai – tai fiziologiškai aktyvios medžiagos, kurių net maži kiekiai sukelia didelius pokyčius augalo augimo ir vystymosi procesuose. Patekę į augalą, jie ištraukia į medžiagų apykaitos procesus ir turi jiems įtaką. Bioaktyvatoriai veikia augalo reguliavimo sistemą, kuri nulemia augimą ir vegetacijos stadijų pokyčius.

Biologiškai aktyvios medžiagos veikia fitohormoninę augalo sistemą, reguliuoja ją, t. y. tarsi balansuoja fitohormonų veiklą, taip intensyvindamos augalų augimą, gerindamos derliaus kokybę. Svarbi fiziologiškai aktyvių medžiagų savybė – jų gebėjimas didinti augalų atsparumą ligoms, kenkėjams bei nepalankioms klimato sąlygoms [2].

Dėl augimo reguliatorių vyksta biocheminiai ir fiziologiniai pokyčiai augalo ląstelių bei organų lygmenyje ir kurių labai mažos koncentracijos būtinos pradėti, taip pat reguliuoti fiziologinius bei morfogenetinius procesus [3]. Augimo aktyvatoriai yra naudojami: šaknijimuisi paskatinti, augimui paspartinti, apsaugoti nuo nepalankių meteorologinių sąlygų, augalams, nukentėjusiems nuo nepalankių veiksnių ar ligų, sustiprinti, butonizacijai ir žydėjimui suaktyvinti, augalų bendram imunitetui stiprinti. Žinoma, kad augimo stimulatoriais (aktyvatoriais) gali būti įvairios medžiagos [4]: auksinai, giberilina, gintaro rūgštis, brasinolidai, įvairios humuso rūgštys bei jų dariniai, taip pat įvairūs riebalų rūgščių etilo esteriai bei kitos medžiagos.

Bioaktyvatoriai skatina geresnį maisto medžiagų įsisavinimą, taip pat leidžia sumažinti reikalingą trąšų kiekį [2]. Pastaruoju metu į trąšas pridedama ir fiziologiškai aktyvių medžiagų [5].

Melasa, kurios sudėtyje yra daug skruzdžių, pieno, acto rūgščių, pektininių medžiagų, invertuoto cukraus, betaino ir glutamino rūgščių, gali būti naudojama kaip natūrali fiziologiškai aktyvi medžiaga [5].

Melasoje yra daug augalų mitybai reikalingų elementų bei mikroelementų, antrinių maisto medžiagų, didelė sacharozės, fermentuojamų sacharidų ir rafinozės koncentracija [6].

Kadangi melasoje daugiausiai yra skruzdžių rūgšties [6, 7], tai buvo tikslinga išanalizuoti skruzdžių rūgšties sąveiką su karbamidu, kuris yra daugelio sudėtinių trąšų komponentas [8]. Šie tyrimai svarbūs norint gaminti trąšas iš karbamido ir melasos bei įvertinti gautųjų trąšų savybes.

Karbamidai yra labai aktyvi medžiaga, reaguojanti su neorganinėmis ir organinėmis rūgštimis įvairiu moliniu santykiu [9].

Naudojant melasą kaip trąšų, kuriose yra karbamido, priedą – fiziologiškai aktyvią medžiagą, svarbu ištirti karbamido ir pagrindinio melasos komponento – skruzdžių rūgšties sąveiką. Sąveikos produktai gali pakeisti trąšų, kuriose jie susidarys, fizikines ir chemines savybes.

Darbo tikslas – ištirti karbamido ir skruzdžių rūgšties sąveiką, identifikuoti gaunamą produktą bei nustatyti jo pagrindines fizikines ir chemines savybes.

Tyrimų metodikos ir medžiagos

Darbe naudotos chemiškai švarios žaliavos: karbamidai ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$); skruzdžių rūgštis (HCOOH); melasa iš UAB „Arvi cukrus“ (Marijampolė).

Tirpalų (vanduo–melasa) fizikines savybes nustatytos šiais metodais: pH – pH-metru (HANNA *instruments* pH 211); lūžio rodiklis – refraktometru (*IRF-2*); kinematinė klampa – viskozimetru (*VLŽ-2*), dinaminė klampa – rotaciniu viskozimetru (*Reotest 2*); tankis – areometrais.

Melasos cheminė sudėtis buvo analizuota atominės absorbcinės spektrometrijos (AAS) metodu [10]. Analizė

atlikta „Perkin–Elmer Zeeman 3030“ firmos prietaisu. Naudoti bangos ilgiai (λ , nm): Ca – 422,67; Na – 589,0; Fe – 248,33; Cu – 324,75; Zn – 213,86; Mn – 279,48; Co – 240,73; Mo – 313,26. Liepsnai gauti naudotas acetilenas (C_2H_2), o molibdeno koncentracijai nustatyti – N_2O .

Kietosios fazės analizei atlikti iš tirpalų iškristalizuotos druskos. Jos atskirtos vakuuminio filtravimo būdu ir džiovintos kambario temperatūroje.

Terminė analizė atlikta terminiu analizatoriumi NETZCH (Vokietija). Parametrai: temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min, didžiausia temperatūra 1500 °C. Naudota – keraminiai bandinio laikikliai, inertinė medžiaga – aliuminio oksidas (Al_2O_3), tiriamo bandinio masė – iki 500 mg, aplinka – oras. Bandiniai buvo kaitinami iki 400 °C temperatūros. Medžiagos buvo identifikuojamos remiantis literatūros duomenimis [11, 12] ir lyginant gau-

tas termogramas su grynų medžiagų DTA kreivėmis, užrašytomis tomis pačiomis sąlygomis.

IR spektrinė analizė atlikta spektrometru Perkin Elmer FT-IR System. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Rezultatai ir jų aptarimas

AAS analizės metu buvo nustatyta melasoje esančių augalų mitybai svarbių elementų (Ca, Na, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn) kiekiai (1 lent.). Cheminei analizei bandiniai buvo ruošiami skaidant juos rūgštimi (1 band.) arba tirpinant vandenyje (2 band.). Lentelėje pateikti duomenys yra kelių lygiagrečių bandymų vidurkis.

1 lentelė. AAS metodu nustatyti melasoje esantys elementai

Bandinys	Elementai ir jų kiekiai, mg/kg							
	Ca	Na	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
1	5652,0	3194,0	113,8	34,4	105,0	47,8	279,4	48,2
2	5190,0	3312,0	80,2	21,2	67,4	5,2	166,2	20,0

Iš gautų eksperimentinių duomenų matyti, kad didesni elementų kiekiai melasoje nustatyti pirmajame bandinyje, kuris paruoštas skaidant rūgštimi.

Iš 1 lentelėje pateiktų cheminės analizės rezultatų matyti, kad melasoje yra daug antrinių maisto medžiagų: Ca – 5652,0 mg/kg, Na – 3194,0 mg/kg, taip pat yra visi augalams reikalingi mikroelementai: (Zn apie 48,2 mg/kg ir Mn – 47,8 mg/kg bei Cu – 34,4 mg/kg.). Melasoje yra daug molibdeno (279,4 mg/kg), kobalto (113,8 mg/kg) ir geležies (105,0 mg/kg).

Antrajame bandinyje (1 lent.), kai melasa tirpinama vandenyje, taip pat yra daug antrinių maisto medžiagų: Ca – 5190,0 mg/kg, Na – 3312,0 mg/kg, mikroelementų: Zn – 20,0 mg/kg, Mn – 5,2 mg/kg bei Cu – 21,2 mg/kg. Taip pat yra molibdeno (166,2 mg/kg), kobalto (80,2 mg/kg) bei geležies (67,4 mg/kg).

Siekiant detaliau išanalizuoti melasą buvo užrašytas IR spektras (1 pav.), kuriame matyti plati intensyvi absorbcinė juosta 3600–3200 cm^{-1} spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta gali būti priskiriama valentiniams O–H ryšio virpesiams. Šioje spektro srityje matoma absorbcijos juosta taip pat gali būti ir valentinių =NH grupės virpesių rezultatas. Yra žinoma [11], kad =NH grupės virpesių absorbcijos juostų intensyvumas infraraudonajame spektre yra daug mažesnis negu –OH grupės absorbcijos juostų. IR spektre (1 pav.) esanti plati ir intensyvi absorbcijos juosta 3600–3200 cm^{-1} srityje priklauso –OH ir =NH grupėms. Tai, kad ši juosta yra intensyvi ir plati, leidžia teigti, kad –OH grupė egzistuoja pagrindinėje tiriamos medžiagos struktūroje.

Absorbcijos smailė 2934 cm^{-1} spektro srityje gali būti priskiriama valentiniams C–H virpesiams. Mažo intensyvumo plati absorbcijos juosta 2000–1650 cm^{-1} sri-

tyje priklauso C=O ryšiui. Šioje spektro srityje kitų absorbcijos juostų dažniausiai nebūna, todėl C=O valentiniai virpesiai yra vieni būdingiausių [10] ir jais remiantis galima konstatuoti, kad mūsų tiriamojoje medžiagoje – melasoje – yra junginių, turinčių karbonilgrupę.

Absorbcijos juostų dubletas 1626–1591 cm^{-1} spektro srityje gali būti priskirtas tiek C=O, C=N, C=C valentiniams, tiek NH funkcinės grupės deformaciniams virpesiams.

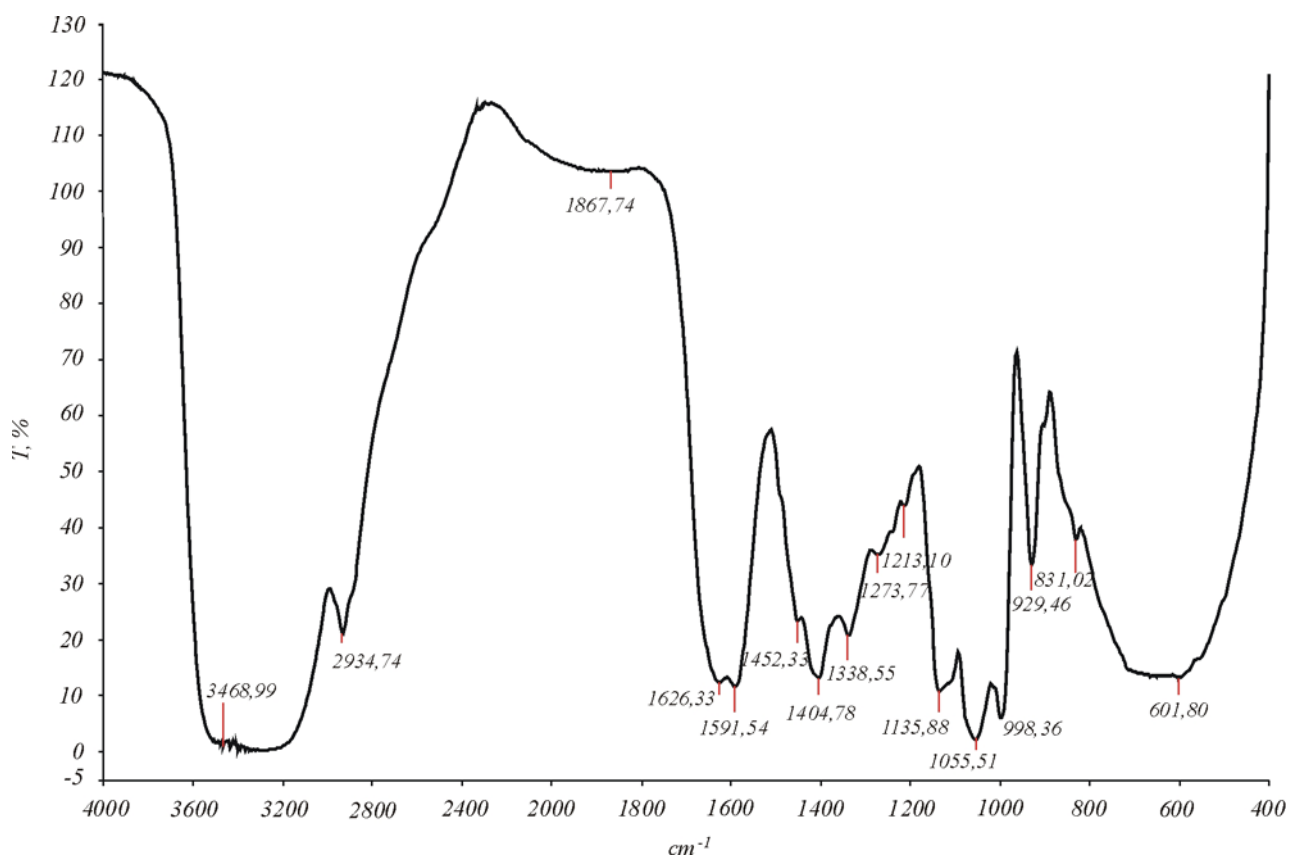
Absorbcijos juostos ties 1452,33 ir 1338,55 cm^{-1} rodo, kad gali būti metilengrupių. Esant bangos ilgiui 601,8 cm^{-1} taip pat matyti plati absorbcijos juosta, kuri rodo, kad yra neorganinių druskų.

Melasos klampumo matavimai atlikti rotaciniu viskozimetru, esant 25 °C temperatūrai. Pagal eksperimentinius duomenis apskaičiuoti šlyties įtempimai bei dinaminė klampa.

Melasos, kaip ir daugelio klampių medžiagų, klampa priklauso ne tik nuo temperatūros, bet ir nuo šlyties greičio [13], tai patvirtina tyrimų rezultatai, pateikti 2 lentelėje ir parodyti 2 bei 3 paveiksluose.

2 paveiksle parodytas šlyties įtempimų priklausomumas nuo greičio gradiento rodo, jog didėjant greičio gradientui, didėja ir šlyties įtempimai, kadangi grafikas nėra tiesė, tai melasa gali būti priskiriama neniutoniniams skysčiams, kuriems būdinga didelė klampa ir / arba didelė molekulinė masė [13].

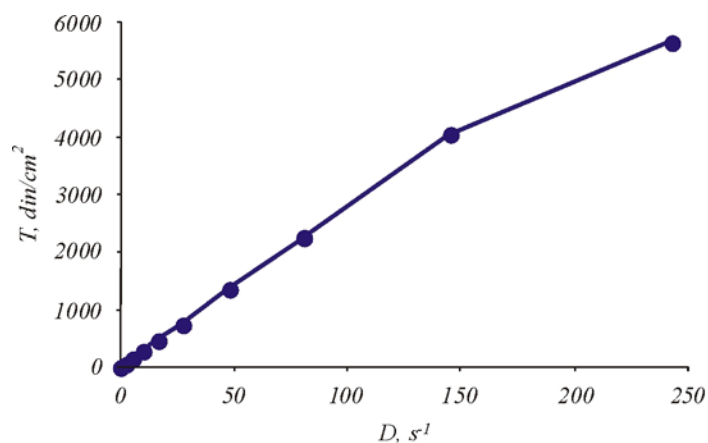
3 paveiksle parodytas melasos klampos priklausomumas nuo greičio gradiento. Matyti, kad esant mažam greičio gradientui (iki 3 s^{-1}) dinaminė klampa yra maža, o toliau pasiekiami ~20 puazų vertė, kuri išlieka gana pastovi dideliame greičio gradiento intervale. Dinaminė klampa yra 22–27 puazai.



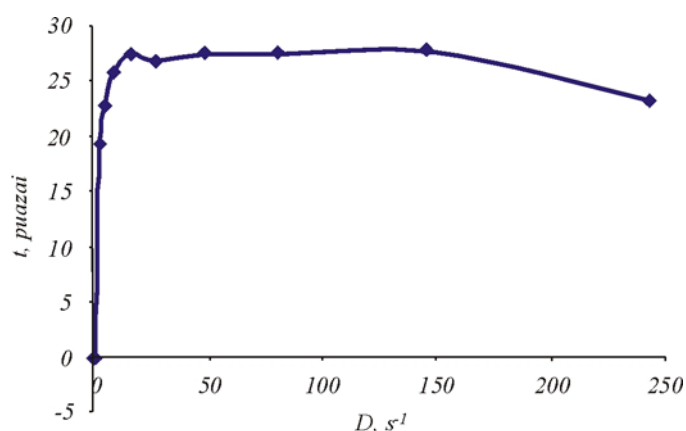
1 pav. Melasos IR spektras

2 lentelė. Melasos reologiniai parametrai

Šlyties greitis	Greičio gradientas (D), s ⁻¹	Prietaiso skalės rodmenys (α)	Šlyties įtempimai (τ), din/cm ²	Dinaminė klampa (η), puazais
1	1,0	0,0	0,0	0,0
2	1,8	0,0	0,0	0,0
3	3,0	1,0	58,0	19,3
4	5,4	2,1	121,8	22,5
5	9,0	4,0	232,0	25,7
6	16,2	7,7	446,6	27,5
7	27,0	12,5	725,0	26,8
8	48,6	23,1	1339,8	27,5
9	81,0	38,5	2233,0	27,5
10	145,8	69,5	4031,0	27,6
11	243,0	97,0	5626,0	23,1



2 pav. Šlyties įtempimų priklausomumas nuo greičio gradiento



3 pav. Klampos priklausomybė nuo greičio gradiento

Kadangi tyrimai atliekami norint melasą panaudoti skystosioms trąšoms gaminti, tai siekiant detaliau išanalizuoti melasos savybes buvo pagaminti melasos–vandens tirpalai, kuriuose vandens–melasos santykis buvo skirtingas. Nustatytos šių tirpalų savybės: klampa, pH, lūžio rodiklis (3 lent.).

Siekiant įvertinti tirpalo stabilumą jis buvo laikomas kambario sąlygomis 1 mėn. Po to vėl nustatytos tirpalų savybės (3 lent.). Kaip matyti iš lentelėje pateiktų duomenų, fizikinės savybės (pH, lūžio rodiklis, klampa) nežymiai kinta dėl tirpalų (melasa–vanduo) santykio, t. y. priklauso nuo melasos kiekio, taip pat šios savybės beveik nekinta po mėnesio laikymo kambario temperatūroje.

Melasa yra neutrali (šarminė) medžiaga, kurios pH 7,16. Skiedžiant melasą ir analizuojant melasos–vandens tirpalus, pastebėta, kad tirpalų pH mažėja, taip pat mažėja klampa, o tirpalų lūžio rodiklis pradžioje didėja, o daugiau praskiedus vėl sumažėja.

Darbe buvo analizuota skruzdžių rūgštis, kaip vieno svarbiausių melasos komponentų, sąveika su karbamide. Kadangi iš melasos išskirti skruzdžių rūgštį, kaip atskirą komponentą, būtų sudėtinga, tai darbe tyrimai atlikti naudojant reagentinę skruzdžių rūgštį. Literatūroje [14] yra duomenų, kad karbamidą, reaguodamas su skruzdžių rūgštimi, sudaro skirtingus junginius, o tai priklauso nuo molinio reagentų santykio. Todėl, siekiant išanalizuoti galimus karbamido ir skruzdžių rūgšties sąveikos sąlygas ir

3 lentelė. Melasos–vandens tirpalų savybės

Melasos–vandens santykis	Laikymo trukmė, paromis	Savybės		
		pH	lūžio rodiklis	klampa, mPa s
Melasa	–	7,16	1,344	–
	30	7,16	1,344	–
4 : 1	–	7,02	1,344	8,404
	30	6,90	1,344	8,410
2 : 1	–	6,99	1,432	7,065
	30	6,79	1,434	7,084
1 : 1	–	6,89	1,410	7,546
	30	6,51	1,410	7,576
1 : 2	–	6,85	1,390	3,445
	30	6,68	1,389	3,463
1 : 4	–	6,78	1,366	2,009
	30	5,64	1,365	2,002

produktus, buvo atliekami tyrimai naudojant skirtingą karbamido ir skruzdžių rūgšties molinį santykį (1 : 1 ir 1 : 2).

Pradinėms medžiagoms reaguojant moliniu santykiu 1 : 1 susidaro $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$ junginys, o pradinėms medžiagoms reaguojant moliniu santykiu 1 : 2 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Karbamidui reaguojant su skruzdžių rūgštimi, tirpalas išsikristalizuoja kambario temperatūroje. Karbamido diformiatas išsikristalizuoja maždaug po 7 dienų, o karbamido formiatas – po 15 dienų, nes tirpalas labai klampus. Nustatyta, kad didėjant skruzdžių rūgšties kiekiui, didėja karbamido tirpumas, bet spartėja susidariusio tirpalo kristalizacija.

Kietosios fazės analizei atlikti iš tirpalų iškristalizuotos druskos. Jos atskirtos vakuuminio filtravimo būdu ir džiovintos kambario temperatūroje.

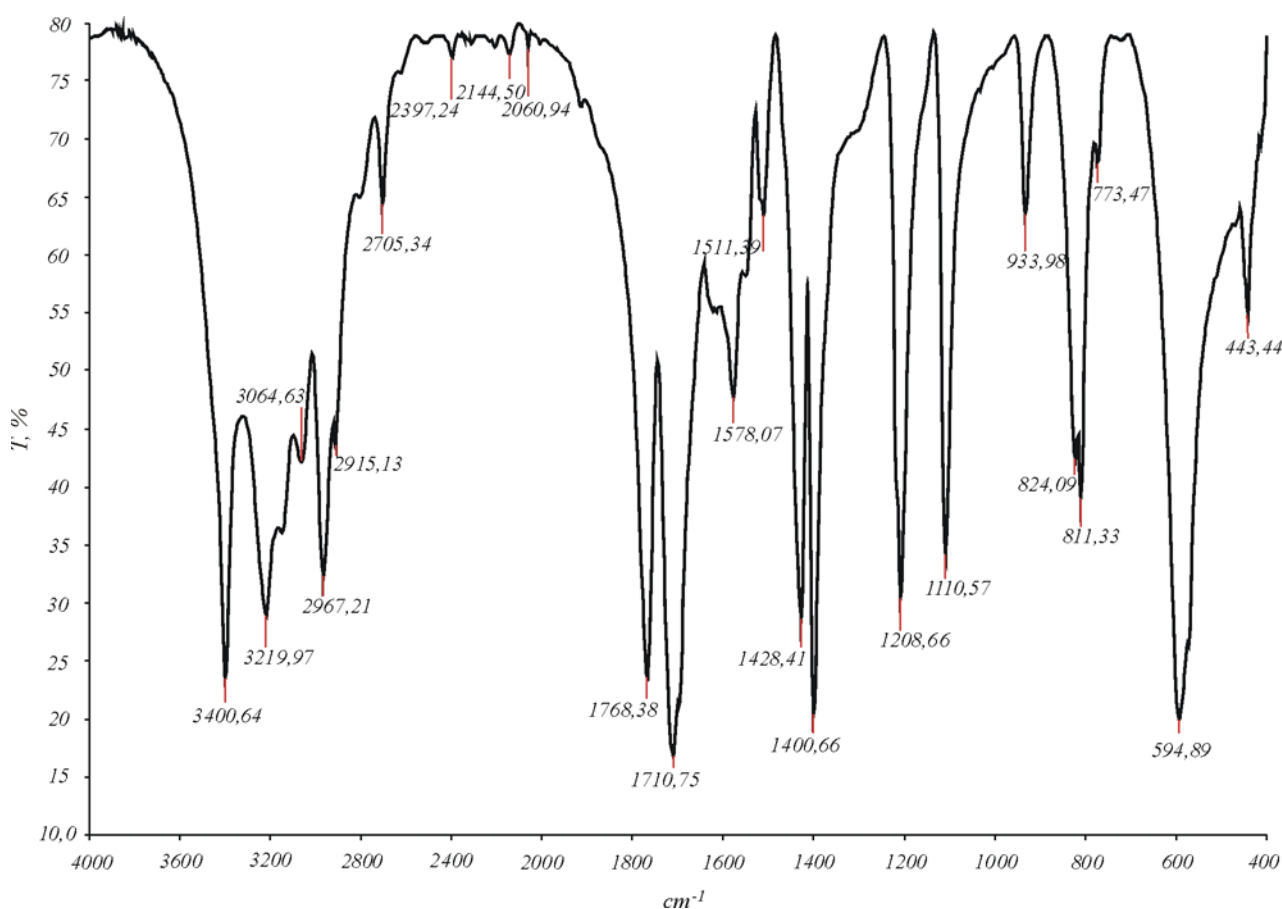
Nustatyta, kad abu junginiai gerai tirpsta vandenyje.

Metanolyje karbamido diformiatas gerai tirpsta, karbamido formiatas – nežymiai.

Sintezės produktai yra nehigroskopiški ir kambario temperatūroje išlieka stabilūs.

Siekiant detaliai išanalizuoti karbamido ir skruzdžių rūgšties sąveikos produktus buvo taikomi instrumentinės cheminės analizės metodai (diferencinė terminė, infraraudonųjų spindulių molekulinė absorbcinė spektrinė analizė). Rezultatai rodo, jog esant skirtingiems moliniams santykiams, susidaro skirtingi junginiai. Karbamido formiato bei karbamido diformiato IR spektrai parodyti 4, 5 paveiksluose.

Atlikus sintezės produkto tyrimus IR spektroskopijos metodu, IR spektre (4 pav.) matomos smailės $3400,64$, $3219,97$ ir $3064,63 \text{ cm}^{-1}$ yra priskiriamos $-\text{NH}_2$ grupei.

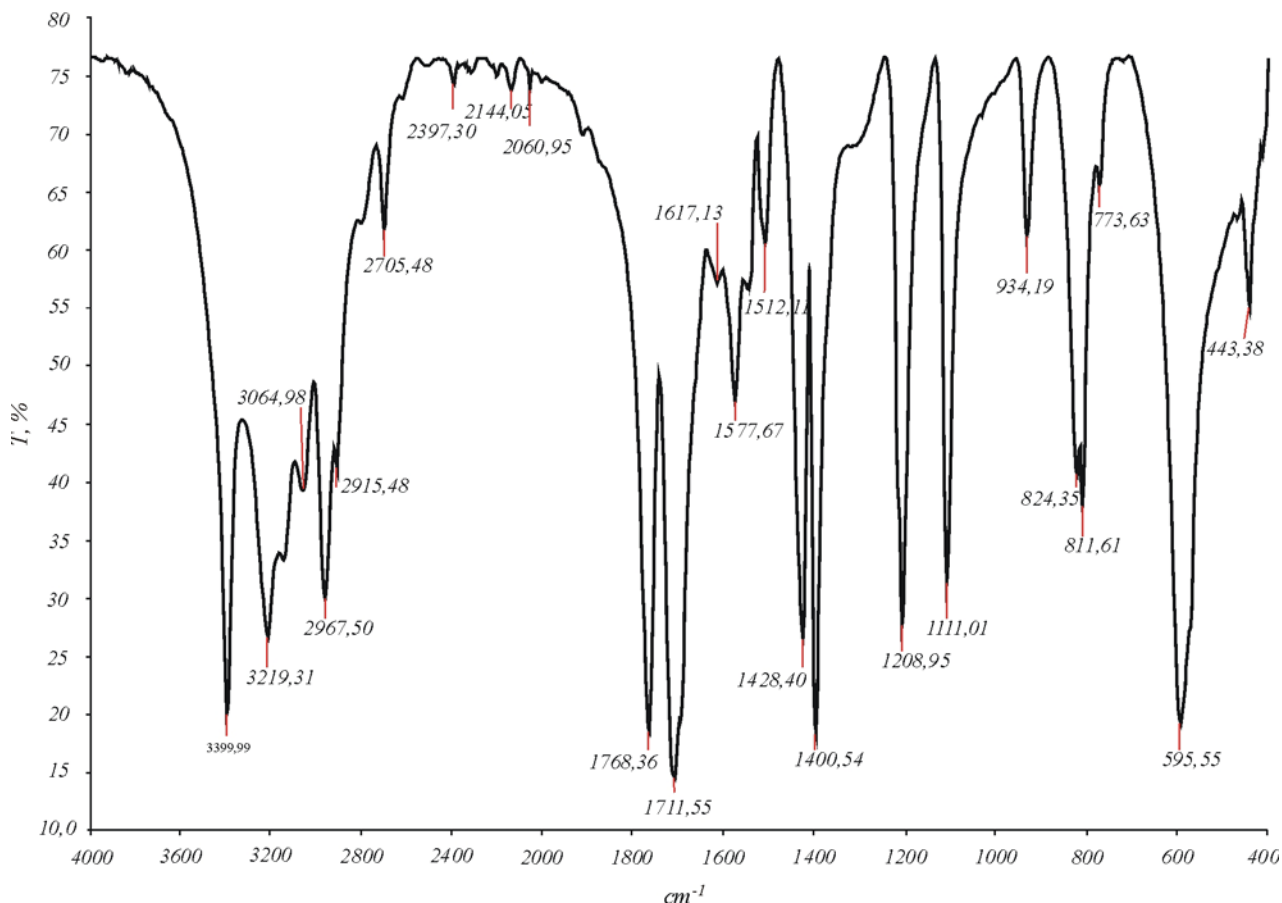


4 pav. Karbamido formiato ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$) IR spektras

Absorbcijos smailės $2967,21$ ir $2915,13$ bei $2397,24 \text{ cm}^{-1}$ spektro dalyje gali būti priskiriamos C–H funkcinių grupių valentiniams virpesiams. $2705,34 \text{ cm}^{-1}$ atitinkanti smailė yra priskiriama $-\text{CHO}$ grupei būdingosioms smailėms ($2750\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$).

Didelio intensyvumo absorbcijos juostos smailės ties $1768,38$ ir $1710,75 \text{ cm}^{-1}$ gali būti priskirtos C=O valentiniams virpesiams. Mažo intensyvumo absorbcijos juostos smailės ties $1578,07 \text{ cm}^{-1}$ bei $1511,39 \text{ cm}^{-1}$ gali

būti priskirtos NH grupei. $1428,41$ ir $1400,66 \text{ cm}^{-1}$ atitinkančios smailės yra priskiriamos $-\text{COOH}$ grupei būdingosioms smailėms ($1440\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$). Smailės $1208,66$, $1110,57 \text{ cm}^{-1}$ srityse yra būdingos C–N funkcinių grupių valentiniams virpesiams. $933,98 \text{ cm}^{-1}$ atitinkanti smailė yra priskiriama C=C–H grupei. $824,09$, $811,33$, taip pat $773,47 \text{ cm}^{-1}$ atitinkančios smailės yra priskiriamos NH svyrakliniams virpesiams. Smailė $594,89 \text{ cm}^{-1}$ gali būti priskiriama aminams.



5 pav. Karbamido diformiato ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$) IR spektras

Tiriamos medžiagos spektre (5 pav.) matomos absorbcijos smailės $3399,99$ ir $3219,31 \text{ cm}^{-1}$ spektro srityse būdingos $-\text{NH}_2$ grupei. Absorbcijos juostos, esančios $3000\text{--}2700 \text{ cm}^{-1}$, gali būti priskiriamos C–H funkcinių grupių valentiniams virpesiams. Didelio intensyvumo absorbcijos juostos smailės $1768,36$ ir $1711,55 \text{ cm}^{-1}$. Tiriamos medžiagos spektre $1710\text{--}1530 \text{ cm}^{-1}$ srityje matomos smailės būdingos $-\text{COO}-$ grupei. Mažo intensyvumo absorbcinė smailė $1512,11 \text{ cm}^{-1}$ gali būti priskirta NH grupei. $1440\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ srityje matomos smailės būdingos $-\text{COOH}$ grupei. Didelio intensyvumo absorbcijos juostos smailės $1208,95$ ir $1111,01 \text{ cm}^{-1}$ srityse yra būdingos C–N funkcinių grupių valentiniams virpesiams. $934,19 \text{ cm}^{-1}$ atitinkanti smailė yra priskiriama C=C–H grupei būdingosioms smailėms ($980\text{--}690 \text{ cm}^{-1}$). $824,35$, $811,61$ ir $773,63 \text{ cm}^{-1}$ srityse esančios absorbcijos smailės gali būti priskiriamos NH svyruokliniams virpesiams. Smailė ties $595,55 \text{ cm}^{-1}$, esanti tolimajame infraraudonajame spektre, gali būti priskirta aminams NH_2 .

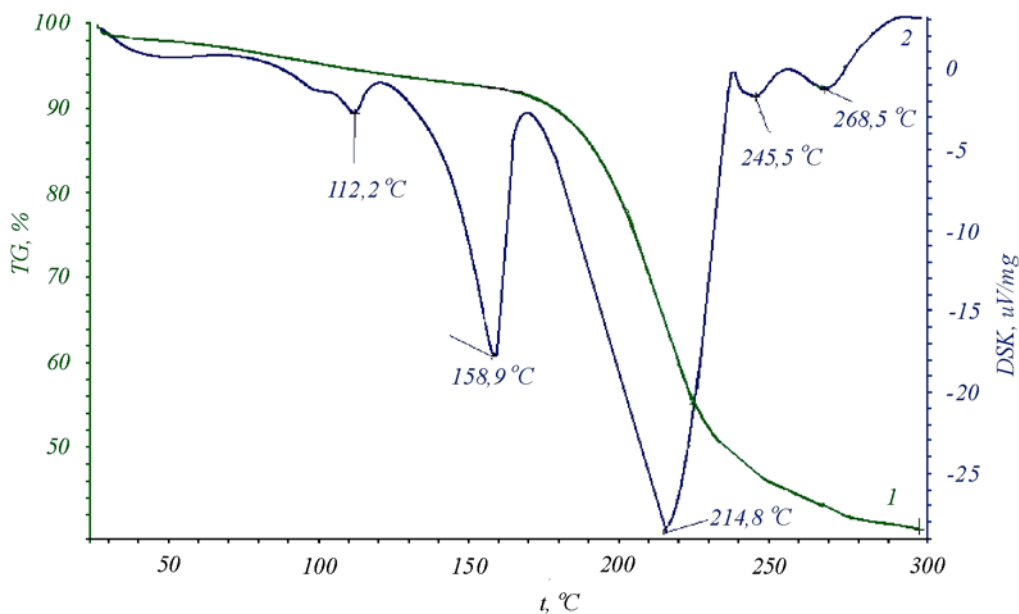
Karbamido formiate ir karbamido diformiate pasireiškia vandenilinis ryšys, tai parodo CN ryšį apibūdinančios smailės, esančios ties $1466,11 \text{ cm}^{-1}$ kristalinio karbamido IR spektre, pasislinkimas į mažesnių dažnių sritį ($1428,41 \text{ cm}^{-1}$) karbamido formiato ir ($1428,40 \text{ cm}^{-1}$) diformiato IR spektruose. Iš karbamido–skruzdžių rūgšties tirpalų iškristalizuotų junginių spektrai lyginti su grynomis medžiagoms būdingais spektrais [15].

Gautieji (4, 5 pav.) spektrai skiriasi nuo grynų medžiagų IR spektrų ir nežymiai skiriasi tarpusavyje.

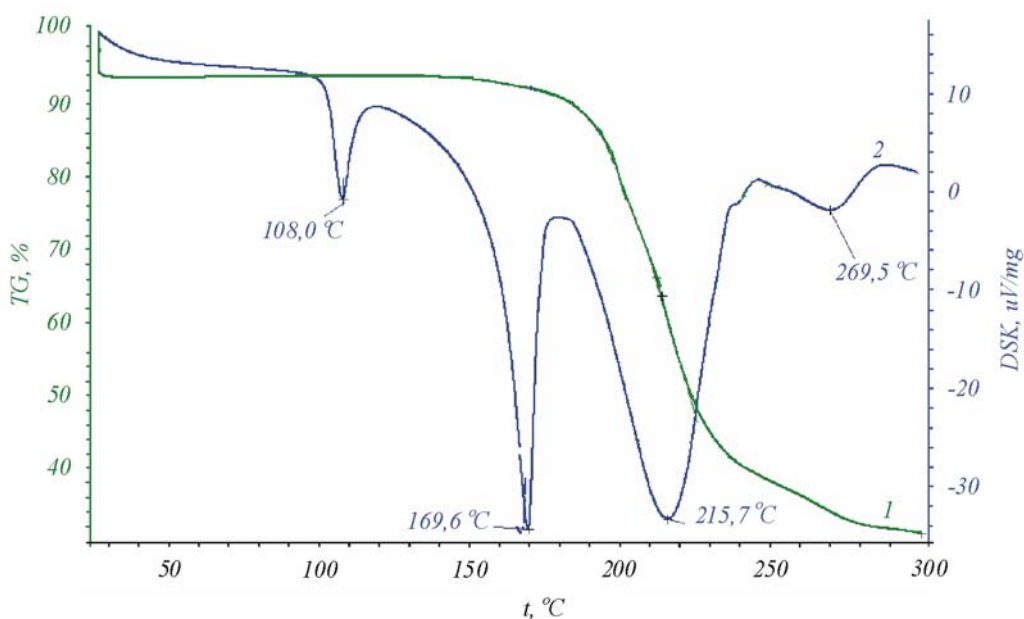
Gautųjų junginių terminės analizės rezultatai parodyti 6 ir 7 paveiksluose. Iš pateiktų DSK–TG analizės duomenų matyti, kad kaitinant bandinį iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros TG nei DSK kreivėse jokių pokyčių nestebima. Nežymus TG kreivėje matomas masės sumažėjimas būdingas džiūvimo procesams.

DSK kreivėje (6 pav.) matomi endoeftaktai esant $112,2$ ir $158,9 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai. Jie priskirtini lydymosi procesui, nes per visą smailių plotą tiramosios medžiagos masė mažai sumažėja. Trečiasis, ryškiausias endoeftaktas, kurio smailė yra $214,8 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, sutampa su staigiu masės sumažėjimu ($58,65 \%$) TG kreivėje. Toks TG kreivės pobūdis yra būdingas vienos stadijos skilimui. Taigi šie gauti duomenys leidžia spręsti, kad karbamido–skruzdžių rūgšties sąveikos moliniu santykiu $1 : 1$ produktas išlieka stabilus iki $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros.

7 paveiksle parodytos karbamido ir skruzdžių rūgšties sąveikos produkto, gauto esant moliniam santykiui $1 : 2$, terminės analizės kreivės yra panašaus pobūdžio. Nežymiai skiriasi tik terminių efektų smailių temperatūros. DSK kreivėje matomi endoeftaktai: $108,0$, $169,6$, $215,7$ ir $269,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Masės nuostoliai TG kreivėje yra 61% .



6 pav. Karbamido formiato ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$) kietosios fazės DSK (2) ir TG (1) kreivės



7 pav. Karbamido diformiato ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$) kietosios fazės DSK (2) ir TG (1) kreivės

Atliktų iškristalizuotų junginių instrumentinių tyrimų rezultatai nėra vienodi. Skiriasi, nors ir nežymiai, IR spektrai, ir terminės analizės kreivės. Tai leidžia teigti, kad kristalizuojasi skirtingi junginiai: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$ ir $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$. Šie rezultatai patvirtina ir literatūroje [14] pateiktus duomenis.

Išvados

1. Atliktų tyrimų metu nustatyta melasos, bei melasosvandens tirpalų fizikinės ir cheminės savybės.
2. Atliktų tyrimų metu nustatyta, jog reaguojant karbamidui su skruzdžių rūgštimi, skirtingu moliniu san-

tykiu susidaro skirtingi junginiai, kurie yra stabilūs ir gerai tirpsta vandenyje.

3. Iškristalinius druskas iš tirpalų atlikta kietosios fazės analizė: diferencinė terminė, infraraudonųjų spindulių molekulinė absorbcinė spektrinė analizė, kurios rezultatai leidžia teigti, jog susidaro nauji junginiai: karbamido formiatas ir karbamido diformiatas.

Literatūra

1. **Jakienė E., Venskutonis V.** Augimo regulatoriai augalininkystėje. Akademija, 2008.

2. **Паников В. Д., Минев В. Г.** Почва, климат, удобрения и урожай. Москва, 1977.
3. **Novickienė L.** Augalų augimą, vystymąsi ir produktyvumą reguliuojančių fitohormonų ir retardantų analogų kūrimo fiziologiniai pagrindai. Vilnius, 1994. P. 74–80.
4. **Безуглова О.** Новый справочник по удобрениям и стимуляторам роста. Ростов-на-Дону, 2003.
5. **Navickaitė G., Paleckienė R., Sviklas A. M.** Melasos įtaka SKT fizikinėms savybėms // Cheminė technologija. 2008. Nr. 2 (48). P. 63–69.
6. **Ladygaitė A.** Mineralinių druskų įtaka mielių fermentams ir gaminamo etanolio kokybei (daktaro disertacija). Kaunas, 2001.
7. Melasa—część teoretyczna. Krakow [interaktyvus] [žiūrėta 2007–04–03]. Prieiga per internetą: <http://www.ar.krakow/>
8. Manual of fertilizer processing. Taylor & Francis Group, 1987.
9. **Galeckienė J.** Karbamido sulfato ir fosfato gavimas, fizikinės ir cheminės savybės ir panaudojimas (daktaro disertacija). Kaunas, 2001.
10. **Mickevičius D.** Cheminės analizės metodai. Vilnius, 1998.
11. **Юинг Г.** Инструментальные методы химического анализа. Москва, 1989.
12. **Берг Л. Г.** Введение в термографию. Москва, 1969.
13. **Kazragis A.** Polimerų chemija (laboratoriniai darbai). Vilnius, 1997.
14. **Молодкин А. К., Злерт Г. В. и др.** // Журнал неорганической химии. 1967. № 4. С. 947–957.
15. NIST chemistry webBook [interaktyvus] [žiūrėta 2010–04–27]. Prieiga per internetą: <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/>

G. Navickaitė, R. Paleckienė, A. M. Sviklas

INTERACTION OF BIOACTIVE MATERIAL FROM MOLASSES WITH UREA

Summary

Molasses is a natural bioactive material from sugar industry, containing a lot of organic acids such as formic, lactic, acetic. Interaction between formic acid and urea is very important in the production fertilizers with bioactive materials. Interaction between urea and formic acid was found to occur at different ratios of the components. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ were obtained when the molar ratio was equal 1 : 1 and 1 : 2, respectively.

Crystallization of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCOOH}$ lasts 15 days, but $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCOOH}$ crystallization duration is equal to 7 days.

Urea solubility increased when at higher concentrations of formic acid.

The various structures of urea formiates was confirmed by different instrumental methods.

The urea and formic acid interaction products are stable at room temperature.