

Anna JAROSIEWICZ<sup>1</sup>, Maria TOMASZEWSKA<sup>1</sup>

## BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK POLIMEROWYCH NAWOZÓW CRF

**Streszczenie.** Przedstawione zostały badania nad wykorzystaniem materiałów polimerowych (octan celulozy, poliakrylonitryl, polisulfon) do wytwarzania nawozów CRF. Otoczki formowano techniką inwersji faz – metodą moką. Zbadano wpływ rodzaju polimeru oraz warunków formowania membrany na właściwości uzyskanych otoczek polimerowych. Przedstawiono strukturę fizyczną otoczek polimerowych opierając się na analizie zdjęć mikroskopowych (SEM) oraz analizie FTIR.

## THE CHARACTERISTIC OF POLYMER COATINGS IN CRF FORMULATION

**Summary.** Studies on the possibility of using cellulose acetate, polyacrylonitrile and polysulfone, as a coating material for soluble NPK granular fertilizer in controlled-release fertilizer formulations were performed. The coatings were formed from the polymer solutions by the phase inversion technique – wet method. The influence of polymer type and concentration of a polymer solution on the coating properties was examined. The microphotographic observations (SEM) and the chemical characteristics (FTIR) of polymer coatings were presented.

### 1. Wstęp

Nawozy o kontrolowanym działaniu określane jako CRF (controlled-release fertilizers) dostarczają roślinom substancje pokarmowe w sposób spowolniony, dopasowany do ich potrzeb, zwiększając w ten sposób wydajność użytego składnika nawozowego [1,2].

---

<sup>1</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

CRF mają formę granul, w których składniki aktywne występują w postaci łatwo przyswajalnej przez rośliny. Granulki lub tabletki nawozu pokryte są cienką warstwą innej substancji w celu poprawy ich działania lub zmodyfikowania cech jakościowych.

Korzyści wynikające ze stosowania nawozów o kontrolowanym działaniu związane są przede wszystkim z ich rozłożoną w czasie aplikacją. Do innych zalet tego typu agrochemikaliów można zaliczyć między innymi:

- 1) mniejsze straty powierzchniowe składników nawozowych,
- 2) łatwość stosowania oraz zmniejszenie krotności aplikacji,
- 3) możliwość stosowania na obszarach chronionych i w strefach ujęć wody pitnej,
- 4) poprawę struktury i napowietrzenia oraz zwiększenie pojemności wodnej gleby [1, 3, 4].

Wśród substancji organicznych stosowanych dotychczas do otoczkowania granul nawozowych należy wyróżnić poliolefiny [5] czy żywice poliestrowe i poliuretanowe. Stosowane są również woski, asfalty, parafiny, ligniny, olej lniany oraz polistyren [6, 7]. Spowolnione uwalnianie składników odżywczych uzyskuje się również w wyniku otoczkowania nawozu polisacharydami.

Dobór odpowiedniej techniki powlekania nawozu jest bardzo trudny. Każdą granulkę należy pokryć otoczką, w miarę możliwości, o takiej samej grubości. Warstwa ta powinna być pozbawiona pęknięć i defektów. Niecałkowite pokrycie warstwą o niejednorodnej grubości powoduje szybką dyfuzję nawozu w miejscu jej uszkodzenia.

## 2. Metodyka badań

Do badań nad otoczkowaniem wykorzystano nawóz NPK 6-20-30 wyprodukowany przez Zakłady Chemiczne „Police” SA. Zastosowano trzy polimery, octan celulozy (CA), poliakrylonitryl (PAN), polisulfon (PSF), różniące się właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: odporność na działanie mikroorganizmów, odporność temperaturowa czy możliwość zastosowania w określonym zakresie pH.

Do wytwarzania otoczek zastosowano technikę inwersji faz, metodę moką z wykorzystaniem wody jako nierozpuszczalnika. Skład zastosowanych w badaniach roztworów błonotwórczych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład roztworów błonotwórczych

Polimer [%wag.]	Rozpuszczalnik [%wag.]	Modyfikator [%wag.]	Kąpiel żelująca
Octan celulozy 16-18	Aceton 79,8-77,9	Formamid 4,2-4,7	Woda
Poliakrylonitryl 16-18	DMF 84-82	-	Woda
Polisulfon 13,5-18	DMF 86,5-82	-	Woda

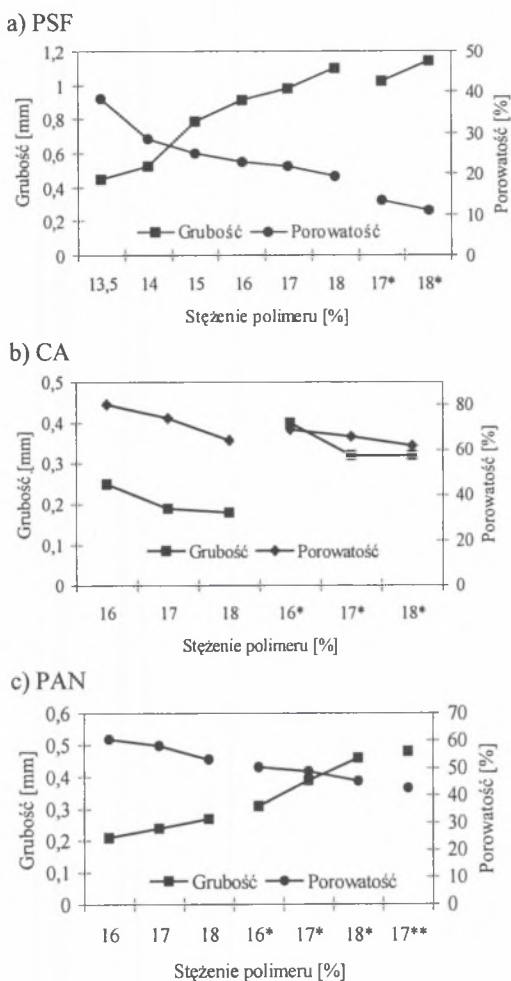
Niewielkie porcje granul nawozu zalewano określonym roztworem błonotwórczym. Następnie powleczone granulki stopniowo wrzucano do kąpieli żelującej. Natychmiast po zżelowaniu otoczone granule wyciągane były z nierozpuszczalnika i suszone do uzyskania stałej masy. Nałożenie kolejnej warstwy polimeru przebiegało analogicznie, tzn. otoczone już granule nawozu, wysuszone do stałej masy, zalewano roztworem polimeru o odpowiednim stężeniu i wprowadzano do kąpieli żelującej.

Określono grubość i porowatość uzyskanych otoczek polimerowych oraz przeprowadzono analizę ich struktury. Przed pomiarami otoczki były zdejmowane z granul nawozu i dokładnie płukane. Porowatość otoczek wyznaczano metodą grawimetryczną, przez porównanie masy suchej i mokrej membrany. Uzyskana różnica mas określała ilość wody, która znajdowała się w porach membrany. Strukturę wytworzonych otoczek polimerowych badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) firmy Jeol JSM-6100. Próbki otoczek łamane były w ciekłym azocie, a następnie napyłane w próżni warstwą złota w celu uzyskania odpowiedniego kontrastu przekroju otoczki.

W celu określenia obecności składników nawozowych w uformowanej otoczce i zbadania struktury chemicznej otoczek przeprowadzono również analizę widm w podczerwieni. Widma FTIR próbek wykonane zostały przy użyciu spektrofotometru FTIR 430 firmy JASCO w obszarze podczerwieni właściwej ( $4000-700\text{ cm}^{-1}$ ) i dalekiej ( $700-500\text{ cm}^{-1}$ ), w temperaturze pokojowej.

### 3. Omówienie wyników

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono 5-godzinne testy dynamiczne uzyskanych nawozów otoczkowanych. Określone naważki nawozu wprowadzano do pięciu zlewek z wodą dejonizowaną (w stosunku 1:50) i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego ze stałą prędkością 50 obrotów/min. Co godzinę pobierano próbki z kolejnych zlewek i analizowano je na zawartość uwolnionych składników (N, P, K) [8]. Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że porowatość otoczek polimerowych decyduje o dyfuzji wody do wnętrza granuli i składników aktywnych na zewnątrz, a więc o czasie działania nawozu. Uwalnianie składników nawozowych jest tym wolniejsze, im mniejszą porowatość posiada utworzona otoczka. Przykładowo, dla nawozu z otoczką z polisulfonu o porowatości 38,5% po 5 godzinach testu uwolnione zostało 100%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{NH}_4^+$  oraz 57,2%  $\text{K}^+$ , a w przypadku otoczki z PSF o porowatości 3-krotnie mniejszej odpowiednio 19%  $\text{NH}_4^+$ , 8,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 3,8%  $\text{K}^+$ .



Rys. 1. Wpływ stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym na grubość i porowatość uzyskanych otoczek polimerowych. \*-otoczka podwójna, \*\*-otoczka potrójna

Fig. 1. The influence of polymer concentration in film forming solution on the thickness and porosity of coatings. \*-double coating, \*\*-triple coating

W trakcie przeprowadzonych badań nad otoczkowaniem zaobserwowano, że rodzaj i stężenie polimeru w roztworze błonotwórczym wpływają na porowatość uzyskanych otoczek polimerowych. Otoczki formowane z roztworów o wyższym stężeniu polimeru wykazują niższą porowatość (rys.1). Jest to związane z szybkością żelowania polimeru po wprowadzeniu go do kąpeli żelującej, a więc z szybkością wymiany rozpuszczalnik - nierozpuszczalnik. Przy wyższym stężeniu polimeru w roztworze już niewielka ilość wody powoduje jego wytrącanie, w efekcie czego na powierzchni tworzy się gęsta i zwarta warstwa naskórkowa. Skórka utrudnia dalszy transport rozpuszczalnika w kierunku kąpeli i nierozpuszczalnika w głąb tworzącej się otoczki. Obniżenie szybkości tej wymiany prowadzi do powstawania struktur o mniejszej porowatości.

W przypadku pojedynczych otoczek z polisulfonu porowatość kształtowała się w zakresie od 38,5 do 19,4% (rys. 1a), dla octanu celulozy były to wartości od 80,2 do 64,4% (rys. 1b), podczas gdy dla PAN wynosiła od 60,4 do 53,1% (rys. 1c).

Zaobserwowano również, że podczas nanoszenia kolejnej warstwy polimeru na otoczony już nawóz, pierwsza warstwa ulega delikatnemu rozpuszczeniu. Prowadzi to do obniżenia porowatości otoczek wielowarstwowych.

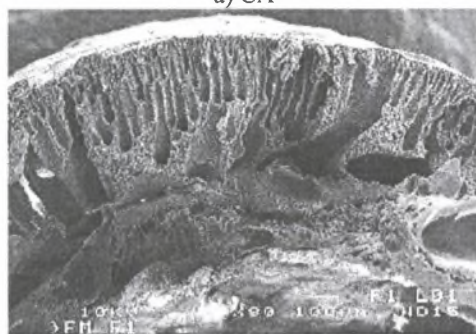
Zmiany grubości uzyskanych otoczek polimerowych, związane ze stężeniem polimeru w roztworze błonotwórczym, przedstawiono również na rysunku 1. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku PSF grubość otoczki wzrasta ze wzrostem stę-

żenia polimeru od 0,45 mm dla stężenia 13,5% do 1,1 mm dla 18% roztworu, lecz tylko nieznacznie ulega zmianie (wzrasta o 4%) po nałożeniu kolejnej warstwy.

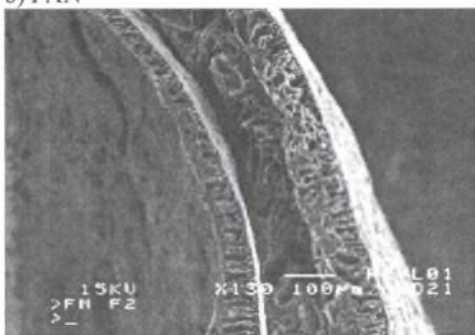
Dla otoczek z octanu celulozy i poliakrylonitrylu wpływ stężenia polimeru w roztworze błonotwórczym na grubość tych otoczek był znacznie mniejszy w porównaniu z PSF. Ponadto w przypadku CA grubość otoczek nieznacznie obniżała się ze wzrostem stężenia tego polimeru (rys. 1b).

Rysunek 2 przedstawia zdjęcia mikroskopowe wybranych otoczek. Jak można zaobserwować, wszystkie otoczki mają budowę asymetryczną z zaznaczoną warstwą naskórkową. Skórka, uformowana na górze otoczek, stanowi barierę ograniczającą dyfuzję wody do wnętrza granulki i składników nawozowych na zewnątrz.

a) CA



b) PAN



c) PSF



Rys. 2. Obrazy mikroskopowe (SEM) otoczek polimerowych A) octan celulozy, B) poliakrylonitryl, C) polisulfon

Fig. 2. The cross section of polymer coatings (SEM) A) cellulose acetate, B) polyacrylonitrile, C) polysulfone

Rys. 2a przedstawia przełom podwójnej otoczki uzyskanej z 16% roztworu CA. Zaobserwowano wyraźną granicę pomiędzy nałożonymi warstwami, przy czym kolejne otoczenie spowodowało uszkodzenie struktury pierwszej warstwy, znajdującej się bliżej nawozu. W przypadku potrójnej otoczki uzyskanej z 17% roztworu PAN, granice pomiędzy poszcze-

gólnymi warstwami są jeszcze bardziej widoczne (rys. 2b). Naniesienie kolejnej warstwy nie powodowało tu uszkodzenia poprzedniej. Każda z warstw wchodzących w skład otoczki ma budowę asymetryczną z zaznaczonym naskórkiem i znajdującą się pod nim warstwą palczastą.

Rysunek 2c przedstawia podwójną otoczkę z polisulfonu. W odróżnieniu od kilkuwarstwowych otoczek z CA czy PAN, w tym przypadku nie zaobserwowano granic pomiędzy warstwami. Kolejne pokrycie nawozu roztworem polimeru spowodowało rozpuszczenie istniejącej już warstwy i uformowanie otoczki na nowo. Uzyskana w ten sposób otoczka ma strukturę plastra miodu z równomiernie rozłożonymi dużymi porami w kształcie wydłużających się ku dołowi kropeł. Uformowany naskórek jest bardzo zwarty i gęsty.

Przeprowadzona analiza widm w podczerwieni wykazała wpływ soli zawartych w nawozie na strukturę uzyskanych otoczek polimerowych. Zaobserwowano, że zarówno dla poliakrylonitrylu, jak i pozostałych polimerów intensywność pasm odpowiadających określonym grupom jest podwyższona w przypadku widm otoczek zdjętych z nawozu. Może być to spowodowane nałożeniem dwóch widm – pochodzącego od czystego polimeru i od nawozu, który najprawdopodobniej, w niewielkich ilościach, rozpuszcza się i wbudowuje w otoczkę podczas jej formowania.

#### 4. Wnioski

- 1) Uwalnianie składników aktywnych z granul nawozu zależy od rodzaju użytego polimeru oraz od właściwości fizycznych otoczki.
- 2) Uzyskane techniką inwersji faz otoczki polimerowe z CA, PAN i PSF charakteryzują się asymetryczną strukturą, z zaznaczoną warstwą naskórkową.
- 3) W przypadku otoczek z CA i PSF, nałożenie kolejnej warstwy polimeru powoduje naruszenie warstwy już istniejącej.
- 4) Analiza widm FTIR wskazuje na obecność niewielkich ilości nawozu w otoczce, który ulega nieznacznemu rozpuszczeniu podczas jej formowania.

#### Literatura

1. Górecki H.: Nowe technologie i techniki stosowania nawozów w świecie. Chemik, 1994, z. 47, s. 48-58.
2. Grzmil B.: Niskoodpadowy proces kompleksowego wytwarzania produktów nawozowych o regulowanej rozpuszczalności. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 546, 1998.



3. Akelah A.: Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations. *Material Science and Engineering*, 1996, t.C4, s. 83-98.
4. Wielgosz Z., Winiarski A., Krzeczyńska M.: Zastosowanie polimerów o spowolnionym działaniu. *Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław, 1996.
5. Omar A. S.: Polyethylene-coated urea. I Improved storage and handling properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, z.28, s. 630-632.
6. Lambie I.: Granular fertilizer composition having controlled release and process of the preparation thereof, EP 0184869, 1986.
7. Pipko G., Mangor S.: Method for manufacture of slow-release fertilizers, EP 0276179, 1988.
8. Tomaszewska M., Jarosiewicz A.: Application of polymers in controlled-release fertilizer formulation, *Proceedings of Engineering with Membranes*, Spain, 2001 t.II, s. 100-104.

*Praca wykonana została w ramach grantu KBN Nr 7 T09B 091 20*

## **Abstract**

Studies on the possibility of using polymers as a coating material for soluble NPK 6-20-30 granular fertilizer in CRF formulation were performed. As the polymer materials polysulfone (PSF), cellulose acetate (CA) and polyacrylonitrile (PAN) were used. The coating solutions were prepared by the dissolution of the solid polymer in adequate solvent. N,N-dimethylformamide (DMF) was used for polysulfone and PAN, whereas acetone for cellulose acetate (Tab.1.). The polymer coatings were formed by the phase inversion technique using water as a precipitation bath.

The coating structure determines the release rate of active components through polymer coating [8]. The release can be control by the thickness and porosity of coating. It was experimentally confirmed that the release of macroelements from encapsulated granule decreases with the decrease of coating porosity.

The measurements of thickness, porosity of prepared coating and microphotographic observation of the coating were performed. It was observed that the type of polymer and the concentration of polymer in film forming solution influences on the physical properties of prepared coatings (Fig.1.). The results showed that in the case of single coatings from polysulfone the porosity was in the range from 53 to 19.4%. The porosity of single coatings from cellulose acetate was in the range from 80.2 to 64.4%, whereas from PAN 60.4-53.1%. The thickness of fertilizer coatings, measured by the micrometer screw was in the range from 0.21 to 1.14 mm. For coatings prepared from PSF the thickness significant depended on the polymer concentration in casting solution and was from 0.45 to 1.1mm. In the case of coatings

prepared from CA and PAN their thickness was much smaller in comparison with that prepared from PSF and the differences were insignificant with polymer concentration in the solution.

The performed microphotographic observations showed that the prepared coatings in all cases were asymmetrical with thin skin layer on the top of coating (Fig.2.). The skin layer is more compact and dense. The spongy layer, consisting main part of the coating, has the structure of macroporous honeycomb with a small amount of large pores (PSF), or in case of PAN this layer forms the cylindrical elongated macropores.

It was observed, that the coatings formed from polysulfone showed the best properties for all coatings tested – they were low porous, more compact and the releasing of active components of the fertilizer was in this case the slowest.

The chemical characteristics of polymer coatings were performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Scanning was carried out between 4000 and 500  $\text{cm}^{-1}$  wavelength. The influence of the fertilizer addition on the IR spectra was also observed. The spectra of pure polymer showed peaks with lower intensity than the spectrum of coatings. The reason may be that the spectrum of the coating is composed of two spectra: the polymer one and the fertilizer one.