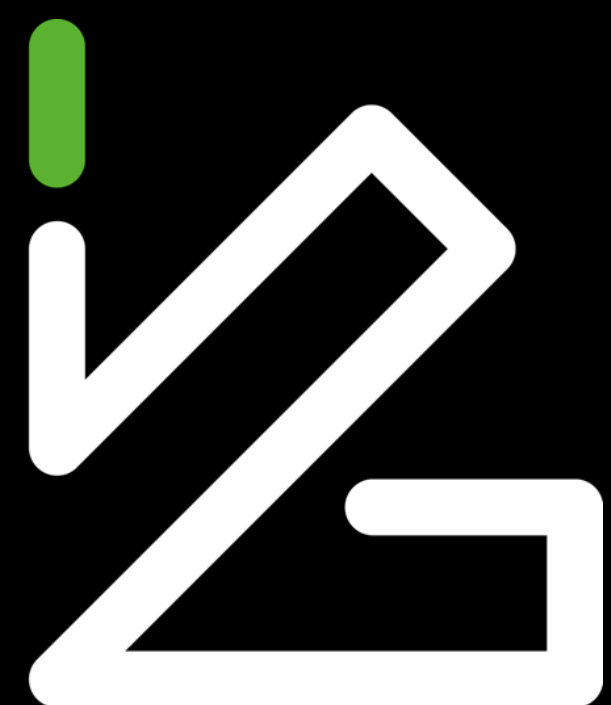




Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

Chemicznych

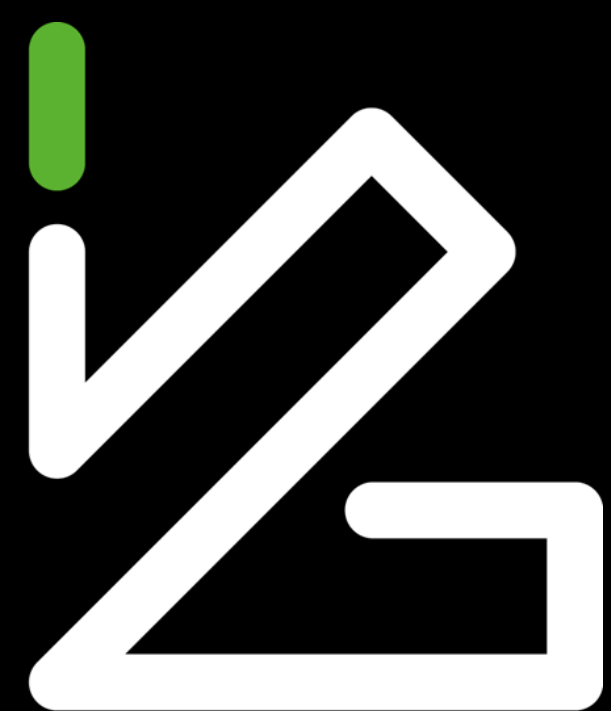
Rodzaje oraz rola dodatków do nawozów nieorganicznych

Puławy, 17 maja 2022

dr Krzysztof Borowik

Dodatki do nawozów nieorganicznych:

- inhibitory,
- czynniki kompleksujące i chelatujące,
- antyzbrylacze,
- polimery,
- inne- (mikroorganizmy, biostymulatory).



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

Czynniki chelatujące i kompleksujące

Jony żelaza (III) oraz miedzi (II) przejawiają znaczną skłonność do hydrolizy w roztworach wodnych. Szczególnie silne właściwości hydrolityczne wykazuje żelazo (III), które hydrolizuje już przy pH powyżej 2,5.

Proces hydrolizy hydratowanego kationu żelaza można zobrazować równaniami reakcji:



Z zapisów reakcji wynika, że stężenie jonów wodorowych ma znaczący wpływ na trwałość hydroksokompleksów. Hydroliza jonów metali nasila się przy wyższych wartościach pH. Powstające stopniowo kompleksy wielordzeniowe podlegają w wyniku dalszej dehydratacji tworząc uwodnione tlenki żelaza. W takiej postaci żelazo nie jest przyswajane przez rośliny.

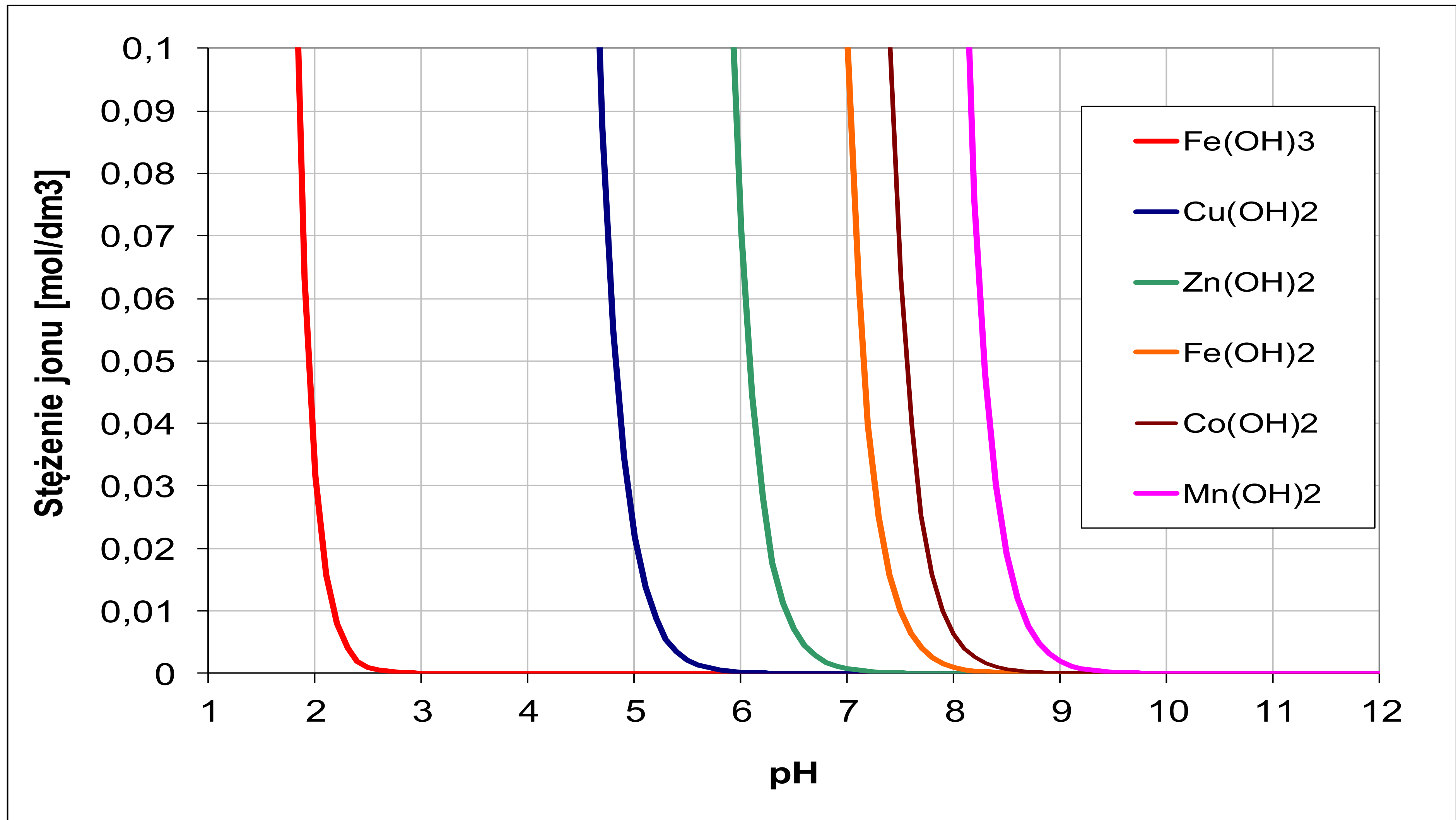
Czynniki chelatujące i kompleksujące stosowane w nawozach

Chelatowanie lub kompleksowanie mikroskładników pokarmowych roślin stosujemy w celu zapewnienia rozpuszczalności i przyswajalności mikroskładników pokarmowych w środowisku glebowym. Chelaty są szczególnym przypadkiem kompleksów. Każdy chelat jest kompleksem, ale nie każdy kompleks jest chelatem.

W praktyce nawozowej wykorzystujemy chelaty i kompleksy: żelaza, miedzi, kobaltu, cynku i manganu.

Molibden nie wymaga kompleksowania, ponieważ w nawozach występuje on tylko formie anionowej, w rozpuszczalnej i przyswajalanej w glebach obojętnych i zasadowych.

Podział typu związku na kompleks lub chelat jest nieco innych z punktu widzenia prawa nawozowego a inny z punktu widzeniem chemii koordynacyjnej. Zgodnie z dotychczasowymi przepisami prawa nawozowego WE chelatami możemy nazywać związki utworzone z czynników chelatujących wymienionych w załączniku E.3.1. rozporządzenia (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 w sprawie nawozów. Dopuszczona lista czynników chelatujących zawiera 11 pozycji, w których wymienione są wolne kwasy lub ich sole sodowe, potasowe lub amonowe kwasów aminopolikarboksylowych.



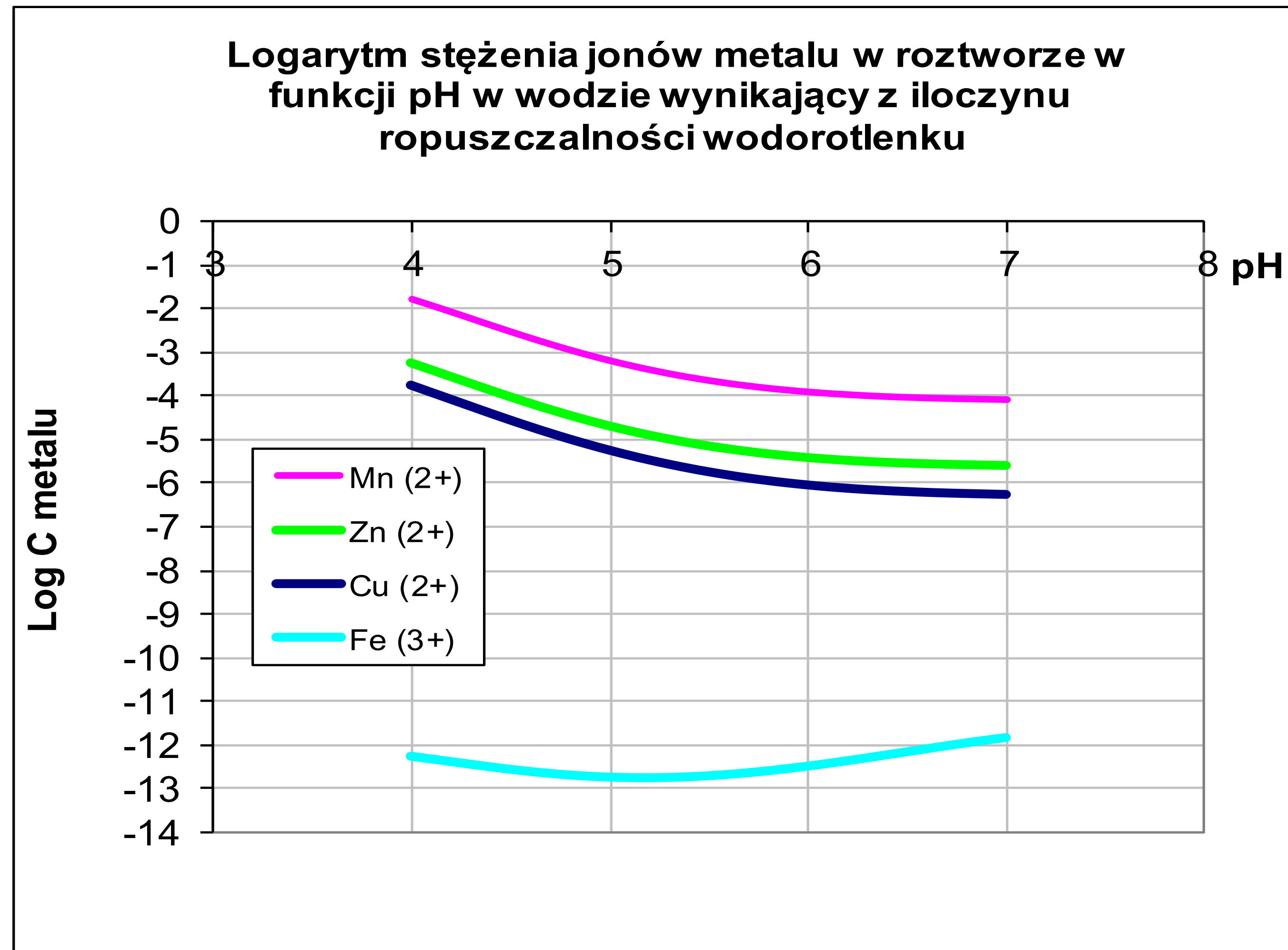
	Fe (III)	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)	Co (II)	Mn (II)
Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku K_{so}	$3,2 \cdot 10^{-32}$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$



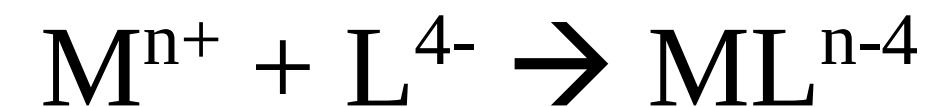
$$K_{so} = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$



$$K_{so} = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3$$



Powstawanie kompleksu metal-ligand można opisać równaniem reakcji:



Reakcję biegnącą w kierunku przeciwnym, tj. dysocjację powstającego kompleksu opisuje stała nietrwałości kompleksu, K

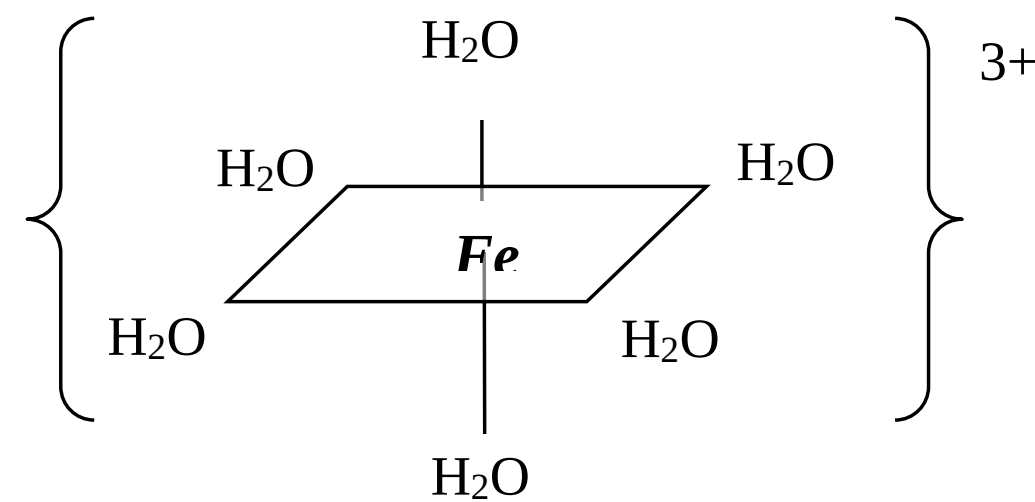
$$K = \frac{[M^{n+}][L^{4-}]}{[ML^{n-4}]}$$

W praktyce wygodniejszy w posługiwaniu się jest ujemny logarytm stałej nietrwałości pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

Trwałość kompleksów jest tym większy, im większy jest ładunek kationu, np. $Zr(IV) > Fe(III) > Cu(II) > Na(I)$

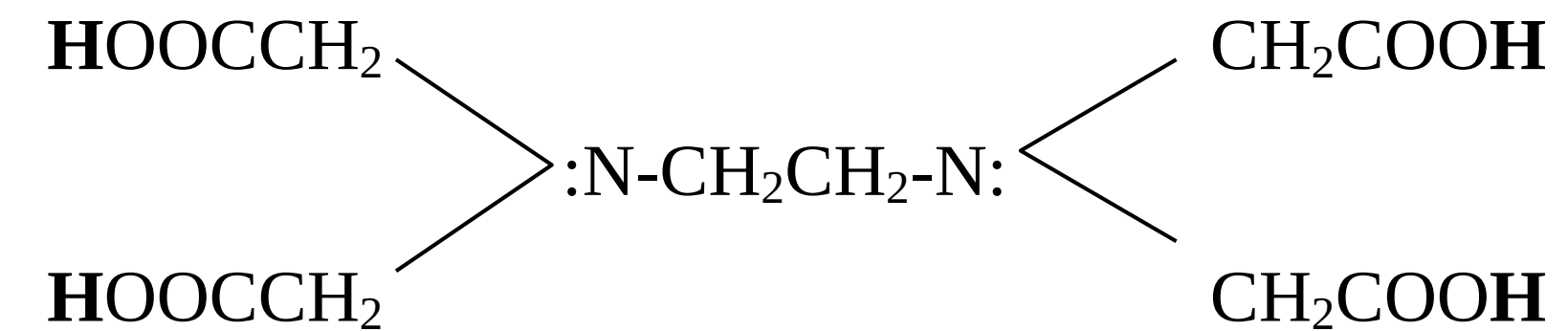
Hydrosokompleks żelaza (III) w roztworze wodnym ma budowę bipiramidy tetragonalnej z liczbą koordynacyjną równą 6.



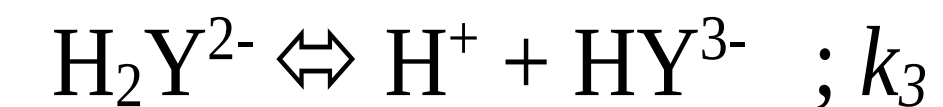
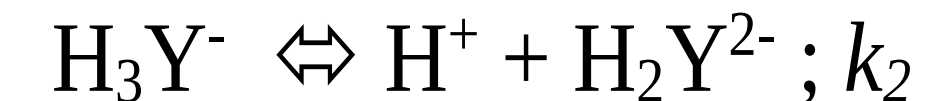
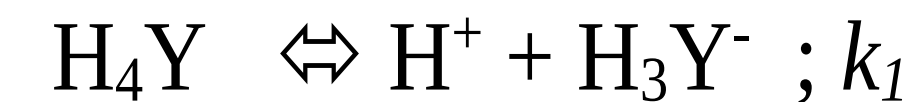
Reakcjom kompleksowania w pierwszym etapie musi towarzyszyć najpierw dehydratacja sfery koordynacyjnej. Z tego też względu reakcje kompleksowania w których powstaje chelat metalu przebiegają powoli. Chelaty metali są bardziej inertne niż kompleksy z ligandami jednokleszczowymi.

Kwas etylenodiaminotetraoctowy zawiera w swojej cząsteczce dwie trzeciorzędowe grupy aminowe których wolne pary elektronowe oddziałują z chelatowanym jonem. Utworzone kompleksy z metalami są jednordzeniowe i mają stosunek molowym metal-ligand równy 1:1.

Wzory strukturalne obu kwasów przedstawione są poniżej.

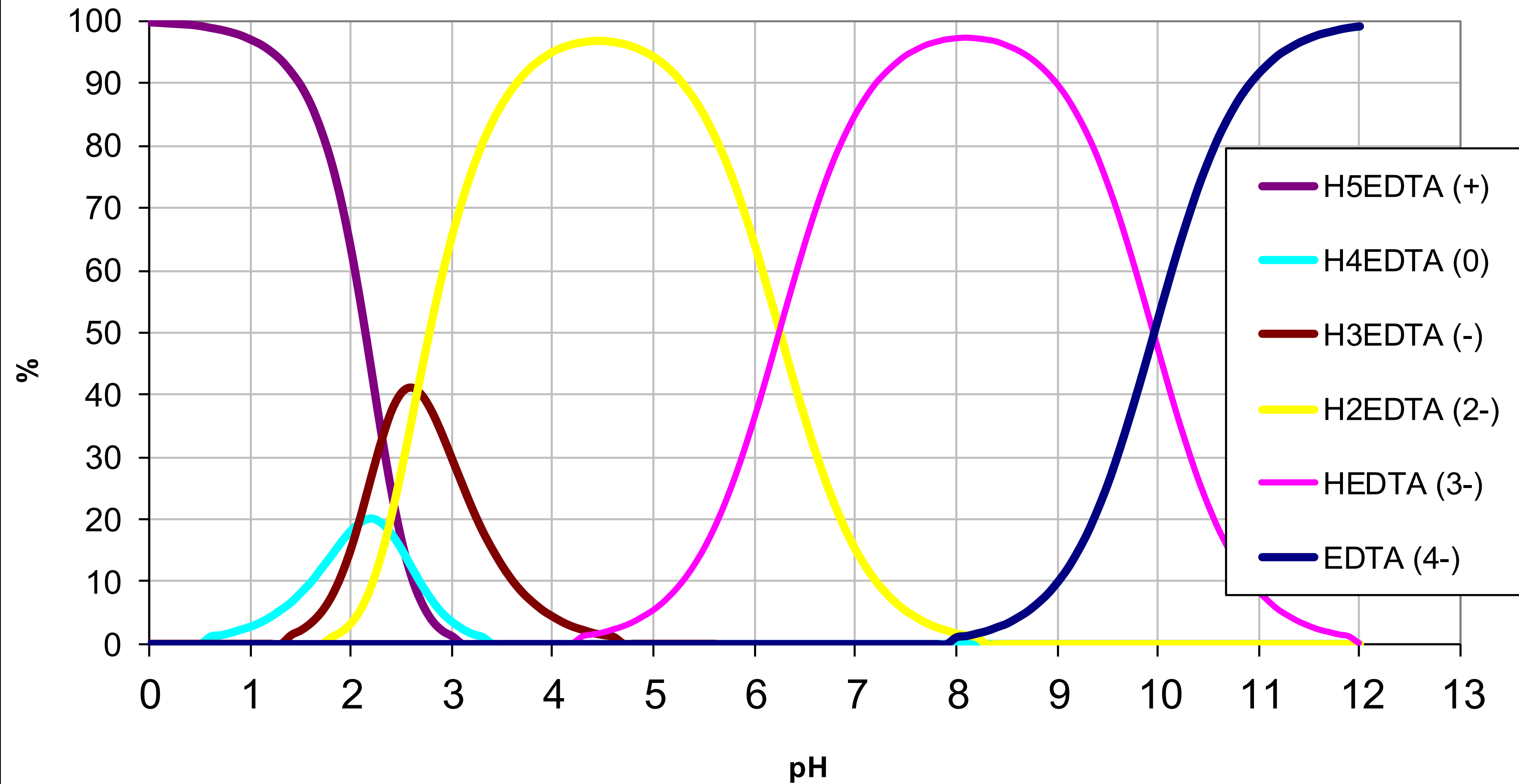


Kwas etyleno-1,2-diamino-N,N,N',N'-tetraoctowy



gdzie k_i ($i = 1,2,3,4$) oznacza kolejne stopnie dysocjacji kwasu.

Krzywe dystrybucji kwasu wersenowego w funkcji pH

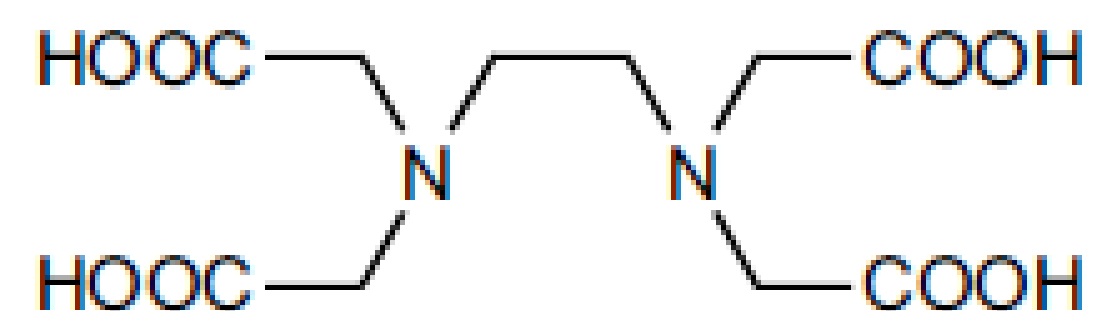


	Fe (III)	Cu (II)	Zn (II)	Fe (II)	Co (II)	Mn (II)
Ujemny logarytm stałej trwałości kompleksu z kwasem wersenowym pK_a	23,75	18,8	16,26	14,2	16,31	14,04
Ujemny logarytm stałej trwałości kompleksu z kwasem cytrynowym pK_a	11,85	13,22	4,58	3,08	4,51	3,67

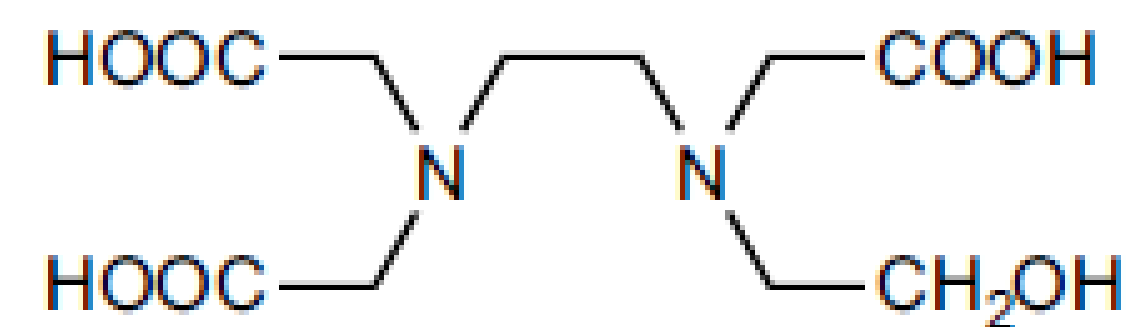
Lista czynników chelatujących E.3.1. rozporządzenia (WE) Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 w sprawie nawozów

Lp	SYMOL	Nazwa	Wzór sum
1	EDTA	Kwas etylenodiaminotetraoctowy	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
2	HEEDTA	Kwas 2-hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
3	DTPA	Kwas dietylenotriaminopentaoctowy	$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$
4	EDDHA	Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksyfenylo)octowy] [o,o]	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
5	[o,p] EDDHA	Kwas etylenodiamino-N-[(orto-hydroksyfenylo)octowy]-N'-[(para-hydroksyfenylo)octowy]	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
6	[o,o] EDDHMA	Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(orto-hydroksy-metylofenylo)octowy]	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
7	[o,p] EDDHMA	Kwas etylenodiamino-N-[(orto-hydroksy-metylofenylo)octowy]N'-[(para-hydroksy-metylofenylo)octowy]	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
8	EDDCHA	Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
9	EDDHSA	Kwas etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n^*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
10	IDHA (IDSA)	Kwas iminodibursztynowy	$C_8H_{11}O_8N$
11	HBED	Kwas N,N'-di(2-hydroksybenzylo)- etylenodiamino- N,N'-dioctowy	$C_{20}H_{24}N_2O_6$

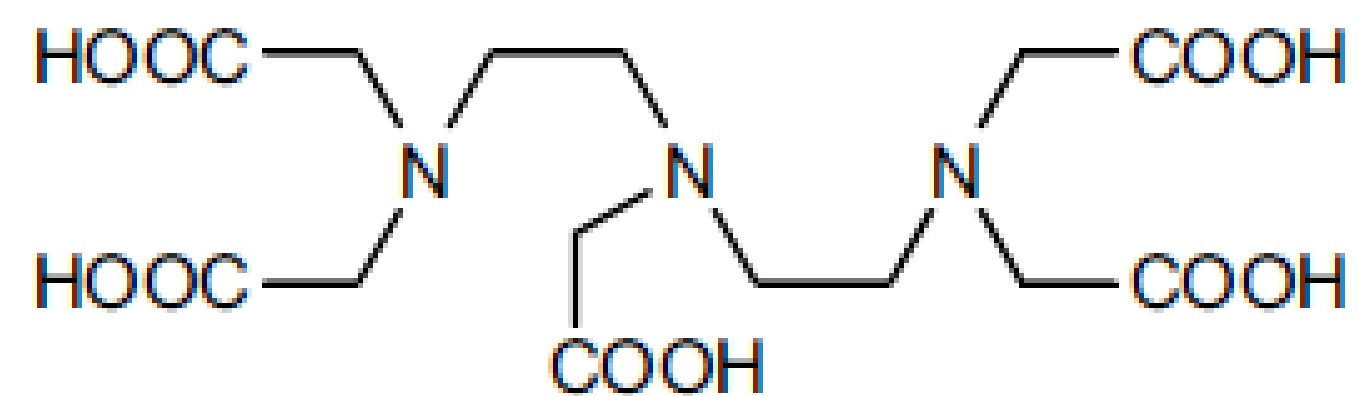
EDTA



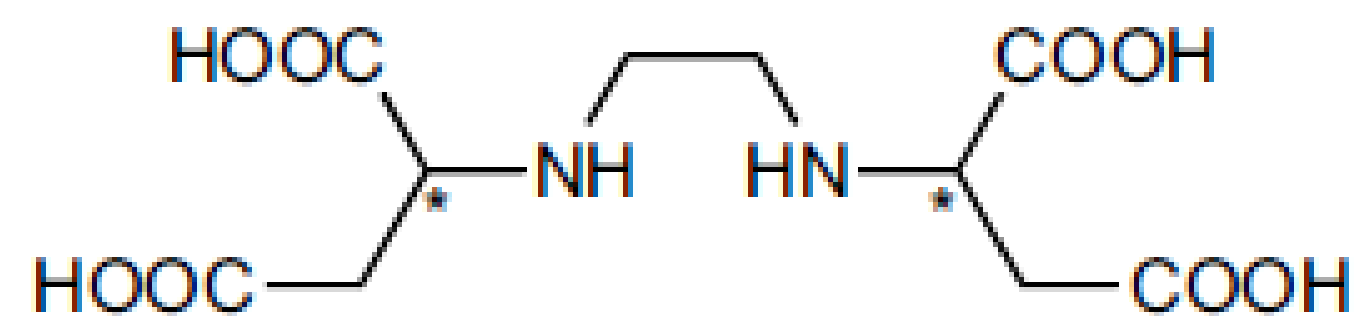
HEDTA



DTPA

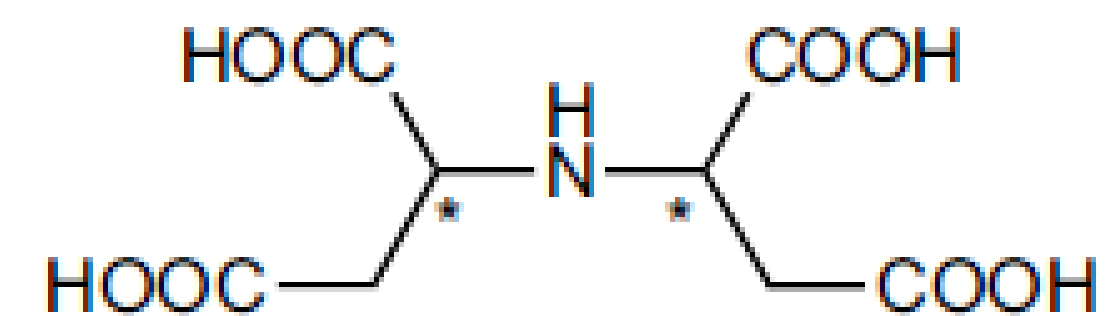


EDDSA

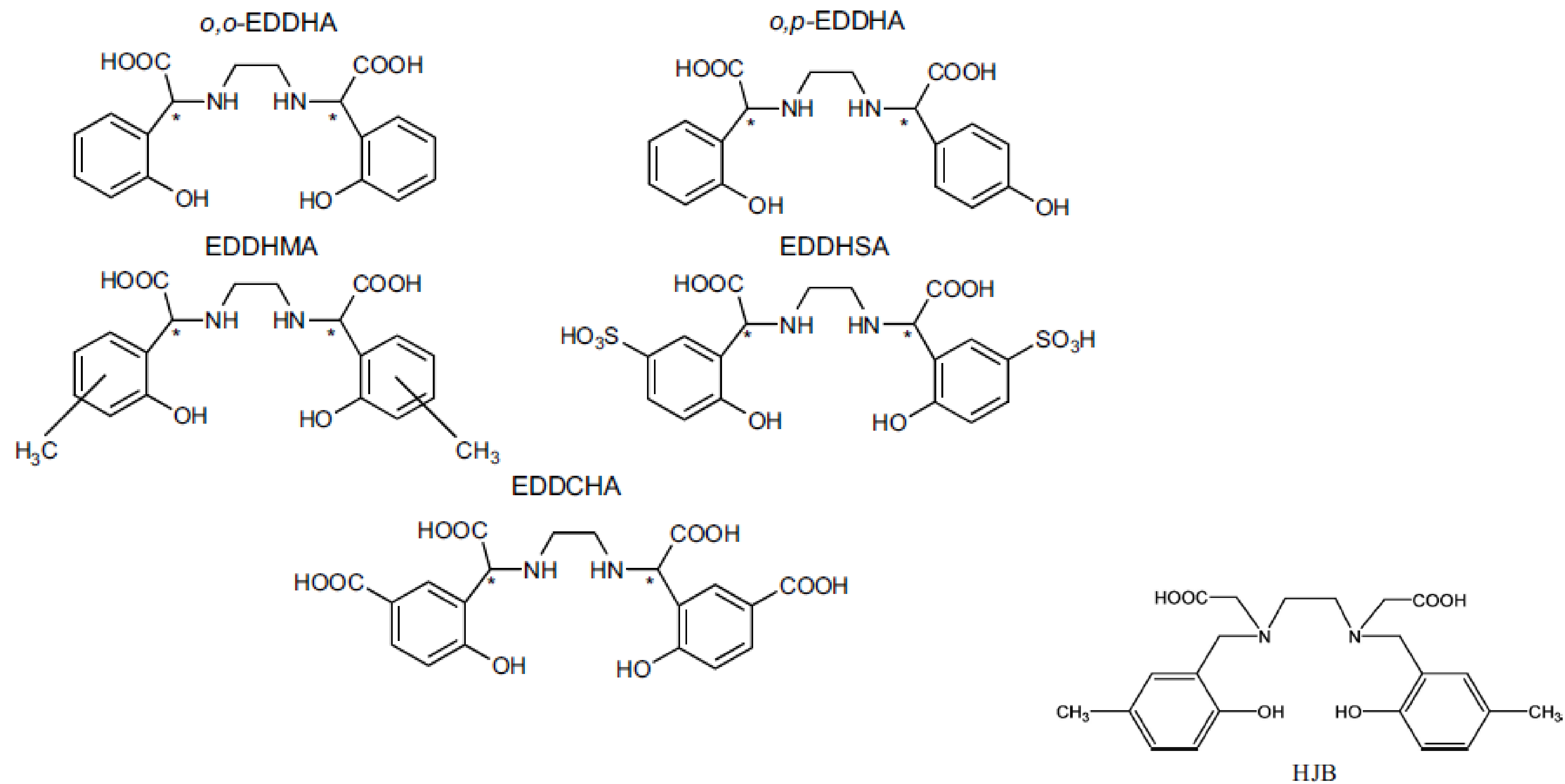


EDDSA, ethylene diamine disuccinic acid;

IDSA



IDSA, imino disuccinic acid.



Oprócz dopuszczonych czynników chelatujących badane są również inne czynniki chelatujące o wysokich stałych trwałości, takie jak HJB czy DCHA a także czynniki biodegradowalne takie jak HIDS czy GLDA.

Spośród dopuszczonych czynników chelatujących pierwsze trzy związki są najpopularniejsze ze względu na cenę i dostępność, przy czym EDTA jest najtańszy oraz posiada względnie niską masę molową, co umożliwia produkcję nawozów o wyższych zawartościach procentowych metali w masie nawozu. Oprócz EDTA często stosowanym czynnikiem chelatującym jest DTPA, który znajduje zastosowanie zwłaszcza do kompleksowania żelaza w roztworach zawierających jony ortofosforanowe. Stałe kompleksowania determinują zakres trwałości żelaza (III) rozpuszczalnego w roztworze.

	Czynnik chelatujący	Stała trwałości logβ
1	EDTA	23,7 [1]
2	HEEDTA	19,8 [2]
3	DTPA	27,5 [2]
4	o,o-EDDHA	35,09 [6]
5	o,p-EDDHA	28,72 [3]
6	racemic-o,o-EDDHA	35,86 [3]
7	meso-o,o-EDDHA	34,15 [3]
8	EDDHSA	32,79 [3]
9	HBED	39,01 [6]
10	DCHA (2-{2-[(2-hydroxybenzyl)amino]ethylamino}-2-(2-hydroxyphenyl)acetic acid)	28 [7]
11	HJB (N,N'-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)ethylenediamine-N,N'-diacetic acid)	34,45 [6]
12	GLDA (dl-2-(2-carboxymethyl)nitrilotriacetic acid)	15,27 [4]
13	HIDS (3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid)	14,96 [4]

[1] J.Ciba, „Poradnik chemika analityka, tom 1.” WNT Warszawa, (1989).

[2] J.Inczedy, „Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej”, PWN Warszawa (1979).

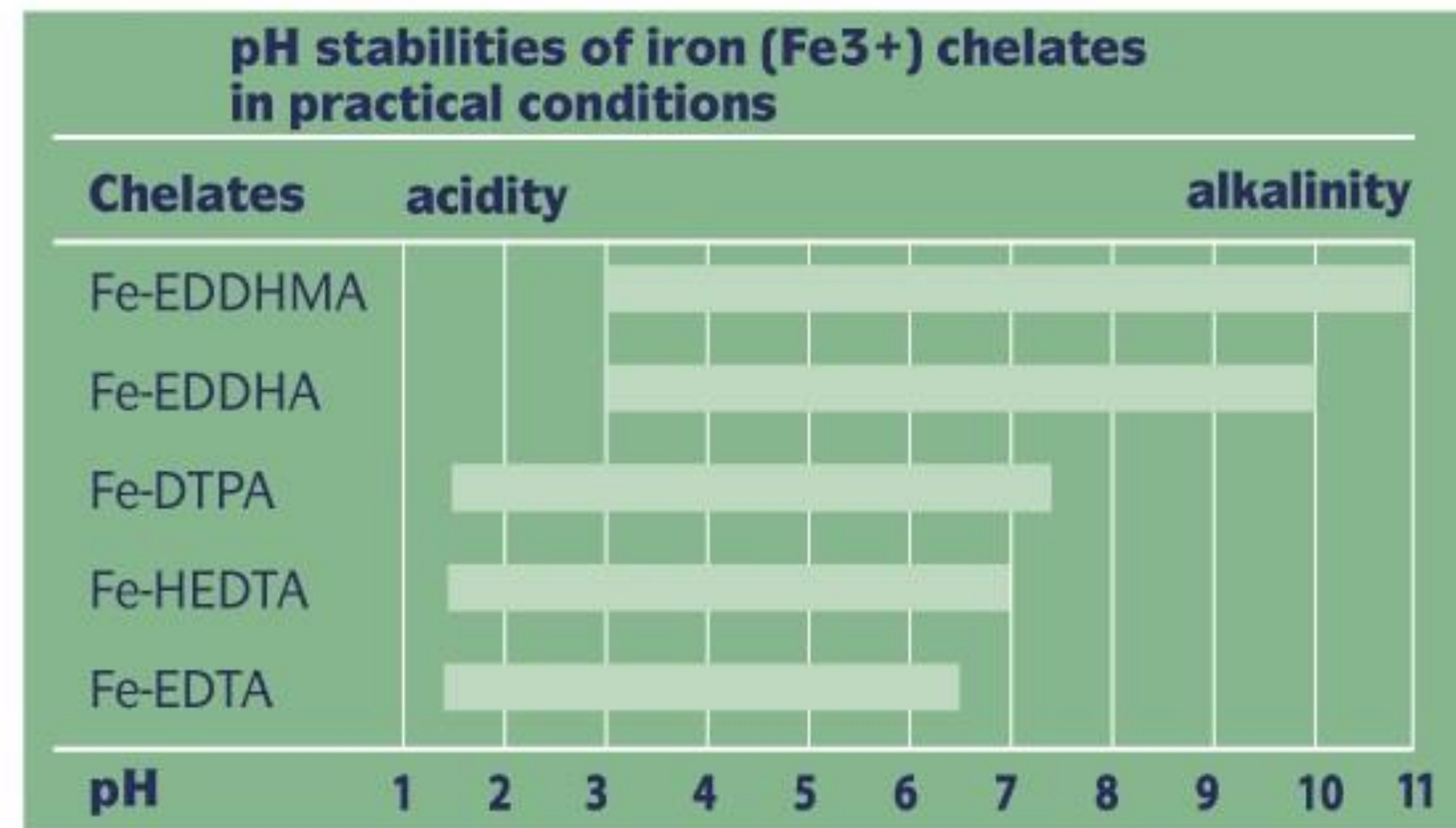
[3] L. L. Barton, J.Abadia, „Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms” (2006).

[4] Z. A. Begum, I. M. M. Rahman, H. Sawai, Y. Tate, T. Maki, H. Hasegawa, “Stability constants of Fe(III) and Cr(III) complexes with dl-2-(2-carboxymethyl)nitrilotriacetic acid (GLDA) and 3-hydroxy-2,2'-iminodisuccinic acid (HIDS) in aqueous solution”. J.of Chem. Eng. Data 01/2012; 57:2723–2732.

[6] P. Nadala, S. López-Rayoa, J. Lorenb, J. J. Lucena, “Efficacy of HBED/Fe³⁺ at supplying iron to *Prunus persica* in calcareous soils”, Europ. J. Agronomy 45 (2013) 105– 113.

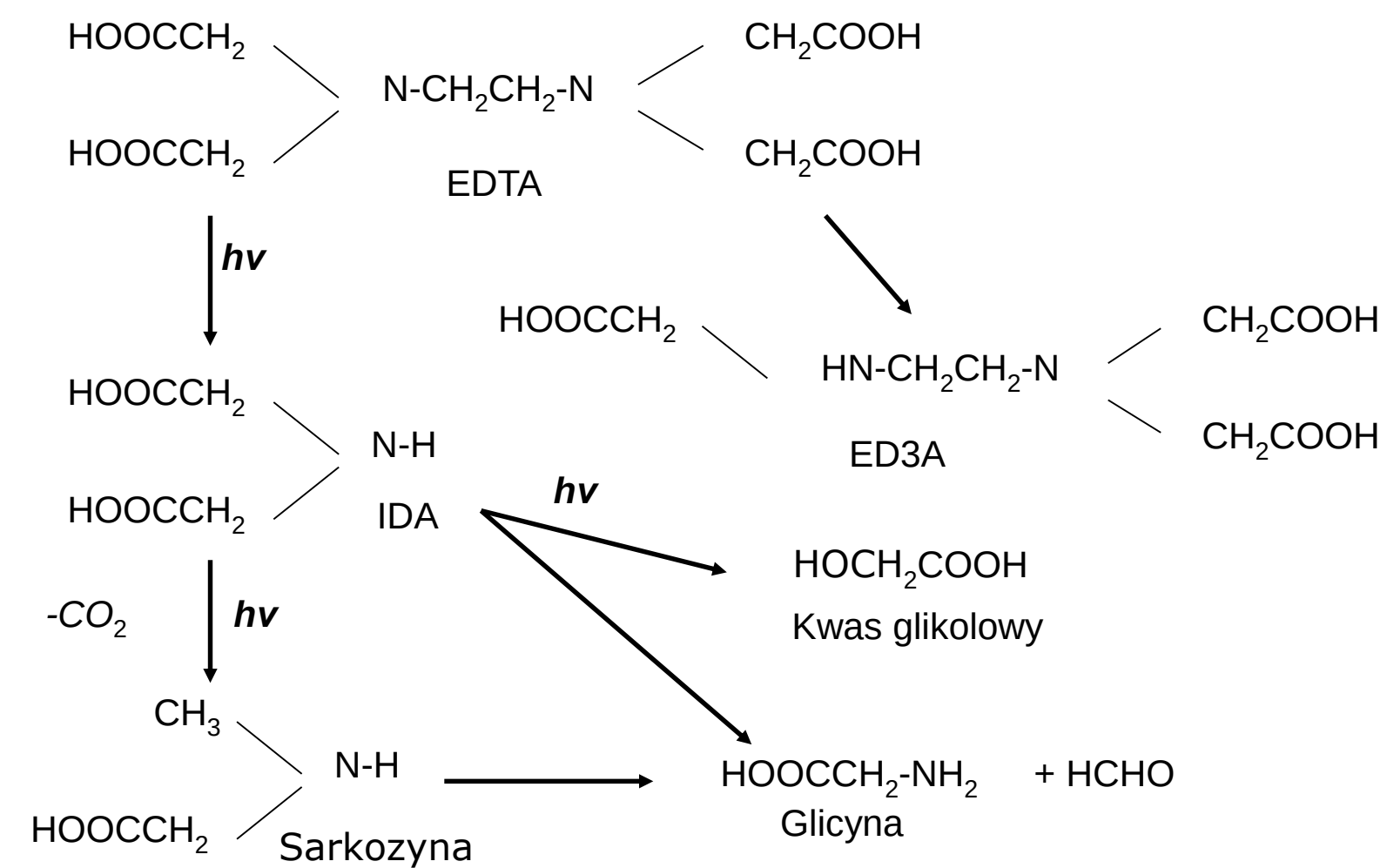
[7] P.Nadal, S. García-Marco, R. Escudero , J. J. Lucena, “Fertilizer properties of DCHA/Fe³⁺”, Plant Soil (2012) 356:367–379.

Pochodne kwasu hydroksyfenylooctowego (pozycje 4-9 tabeli 2) bardzo silnie kompleksują żelazo(III), w związku z czym znajdują zastosowanie w doglebowym nawożeniu żelazem na alkalicznych glebach węglanowych, zwłaszcza w klimacie śródziemnomorskim. IDHA i HBED których producentem jest Bayer zostały opracowane i wypromowane przez firmę Adob. Są one reklamowane jako czynniki biodegradowalne. Wszystkie wymienione czynniki chelatujące tworzą silne kompleksy z jonami metali przejściowych, a także z kationami II grupy układu okresowego.



Handlowe chelaty metali w czasie przechowywania ulegają powolnemu rozkładowi w wyniku reakcji fotochemicznych. W roztworach nawozów płynnych zawierających schelatowane mikroskładniki może z czasem dochodzić do wypadania osadów, co pogarsza jakość nawozów lub je dyskwalifikuje. Dlatego też zalecane jest przechowywanie nawozów zawierających mikroskładniki nawozowe w ciemności. Światłoczułość różnych kompleksów jest zróżnicowana, w zależności od rodzaju ligandu. Z tego też powodu podczas oznaczenia zawartości frakcji schelatowanych norma PN-EN 13366 zaleca czterogodzinne wstrząsanie roztworu badanego z żywicą jonowymienną w kolbach zabezpieczonych przed dostępem światła.

Reakcje degradacji kwasu wersenowego



Wpływ kompleksowania na potencjał REDOX

Równanie Nernsta opisuje równowagowy potencjał elektrody względem jej potencjału standardowego oraz stężenia elektrolitu. Wzór ma postać:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[utl]}{[red]}$$

gdzie:

E - potencjał dowolnego półogniwa [V]

E^0 - potencjał standardowy danego półogniwa [V]

R - stała gazowa równa 8,31

T - temperatura [K]

n - liczba e^- w równaniu reakcji elektrodowej danego półogniwa

F - stała Faradaya równa 96500

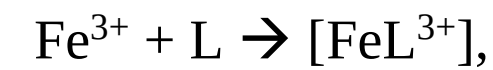
[utl] i [red] - stężenie molowe kolejno formy utlenionej i zredukowanej

Wzór Nernsta pozwala obliczać wartość potencjału półogniwa w **warunkach innych niż standardowe**.



$$E = + 0,77 \text{ V}$$

Dla reakcji kompleksowania żelaza za pomocą EDTA można zapisać stałe trwałości kompleksów w postaci:

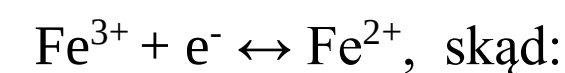


gdzie L oznacza cząsteczkę liganda (EDTA), natomiast stałe trwałości kompleksów żelaza (II) i (III) wynoszą

$$\beta' = \frac{[\text{FeL}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{L}]} = 5,01 \cdot 10^{25} \quad \text{oraz:}$$

$$\beta'' = \frac{[\text{FeL}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{L}]} = 2 \cdot 10^{14}$$

Reakcję utleniania żelaza możemy zapisać :



$$E = E^0 + 0,059 \cdot \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

Podstawiając do tego równania stałe trwałości kompleksów otrzymujemy:

$$E = E^0 + 0,059 \log \frac{\beta''}{\beta'} + 0,059 \cdot \log \left[\frac{\text{FeL}^{3+}}{\text{FeL}^{2+}} \right], \text{ gdzie:}$$

E^0 – potencjał normalny układu $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{m+}$

β'' - stała trwałości kompleksu $[\text{FeL}^{2+}]$

β' - stała trwałości kompleksu $[\text{FeL}^{3+}]$

Dla zbliżonych stężeń formy utlenionej i nieutlenionej żelaza można zaniedbać ostatni człon równania.

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$E = 0,771 + 0,059 \log \frac{2 \cdot 10^{14}}{5,01 \cdot 10^{25}} = 0,771 - 0,673 = 0,098 \text{ V}$$

Stała szybkości reakcji utleniania tlenem atmosferycznym przy pH 7 wynosi:

$$\log K = (E_2 - E_1) \frac{1 \cdot 4}{0,059} = (0,816 - 0,098) \frac{1 \cdot 4}{0,059} = 48,7, \text{ stąd:}$$

$$\mathbf{K = 5 \cdot 10^{48}}$$

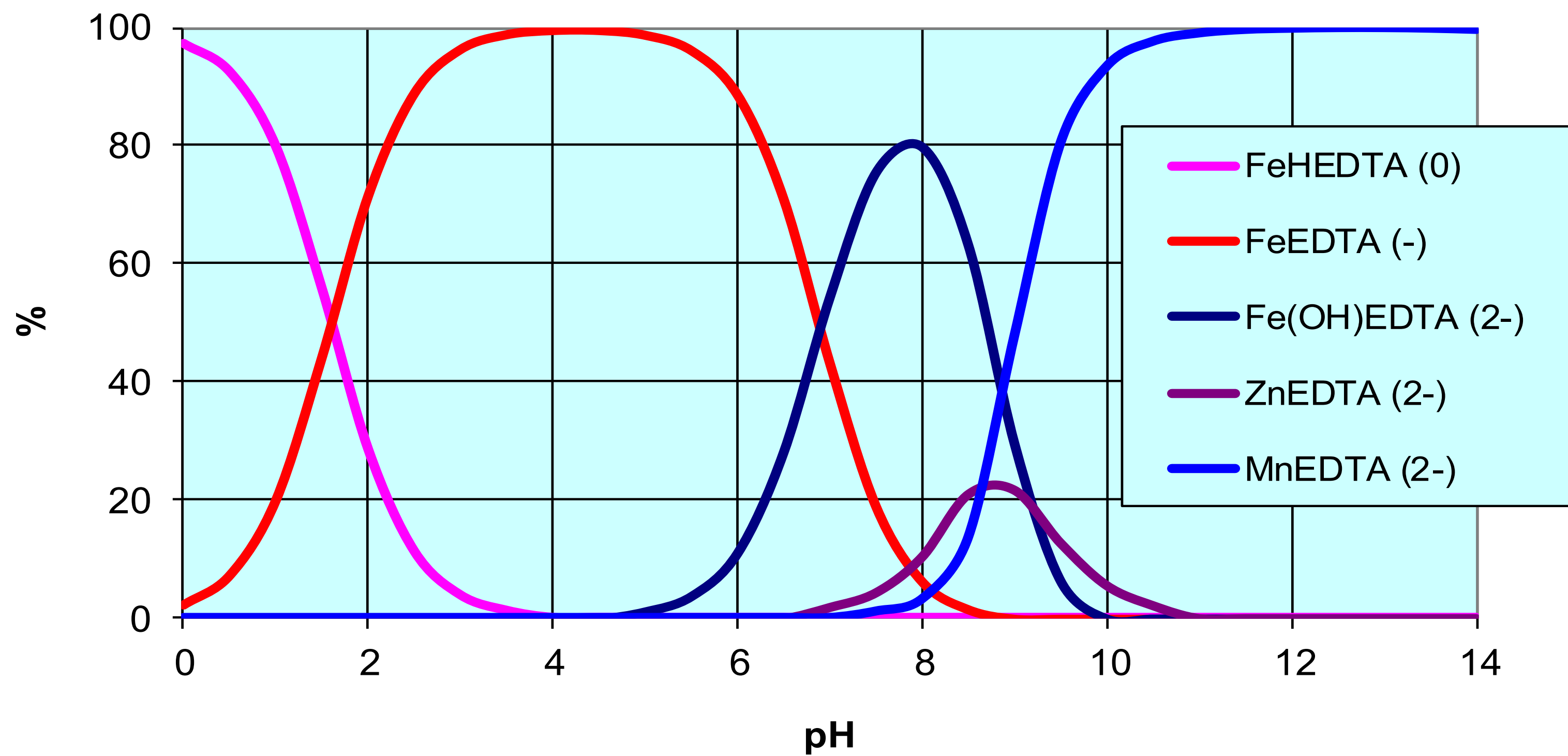
Jest to więc reakcja przebiegająca z bardzo dużą szybkością

Pomijając wpływ ciśnienia tlenu na układ potencjał redoks półogniwa tlenowego możemy zapisać w postaci:

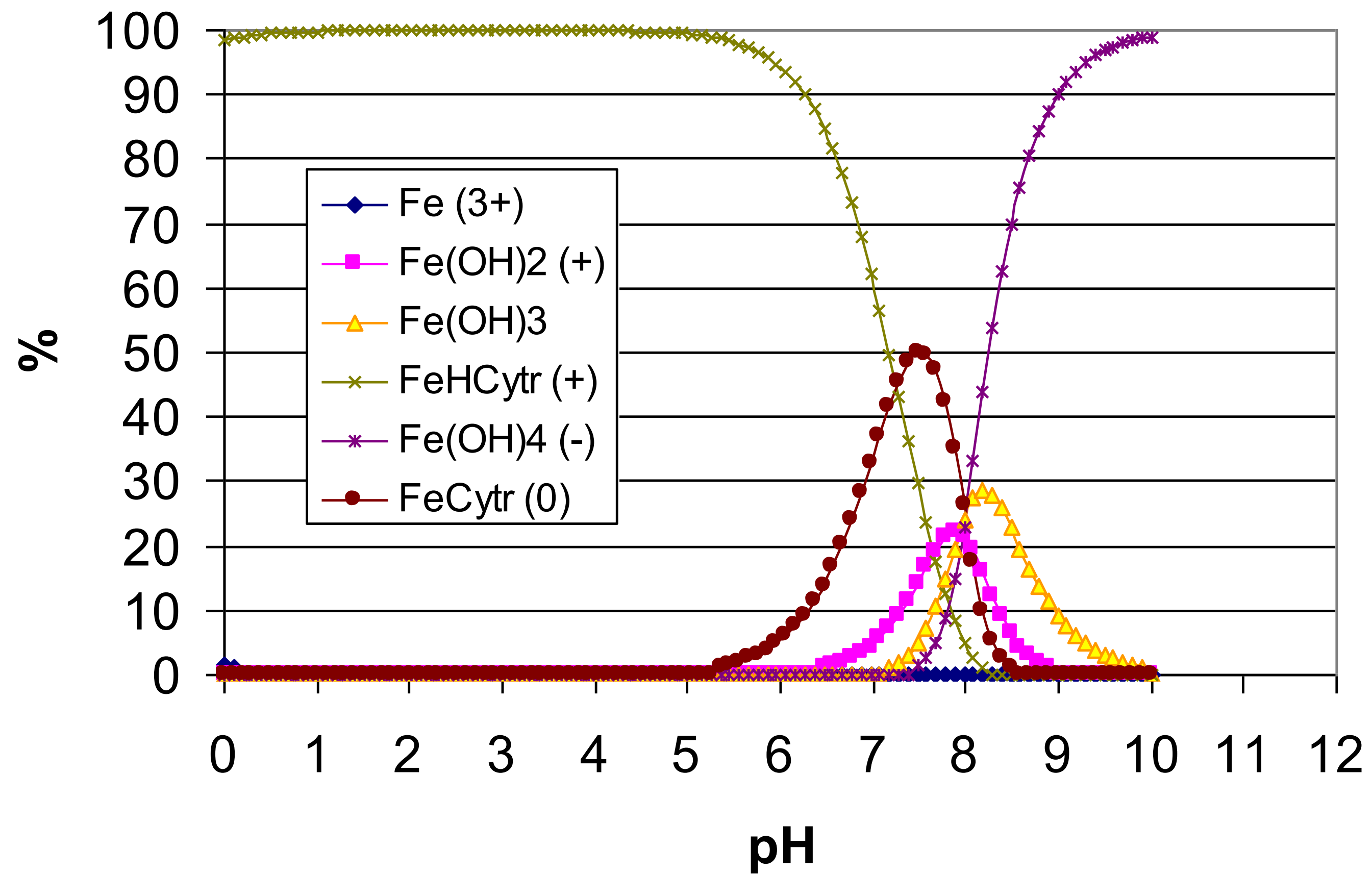
$$E = E_0 - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,413 = 0,816 \text{ V}$$



Równowaga jonowa EDTA: Fe(III) : Zn(II) : Mn(II) = 1:1:1:1 w funkcji pH



Fe (3+)- kwas cytrynowy

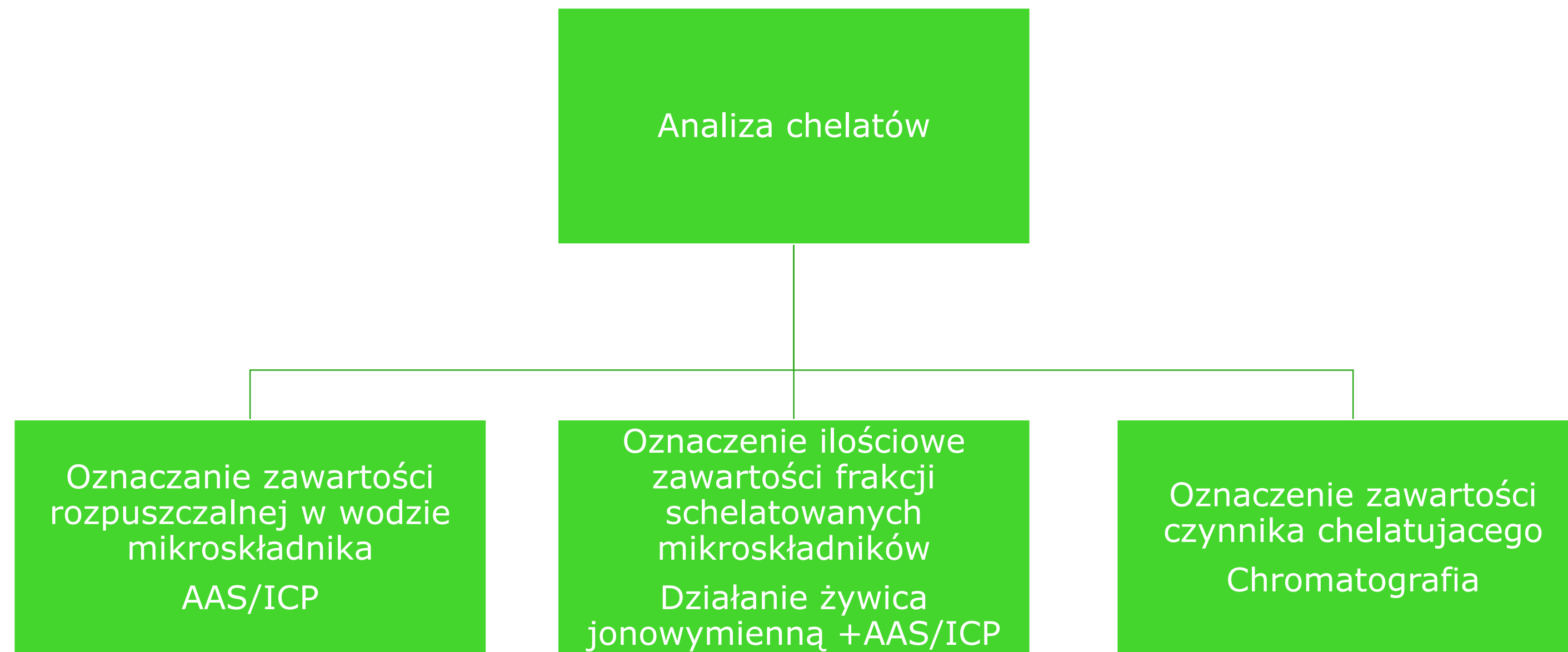


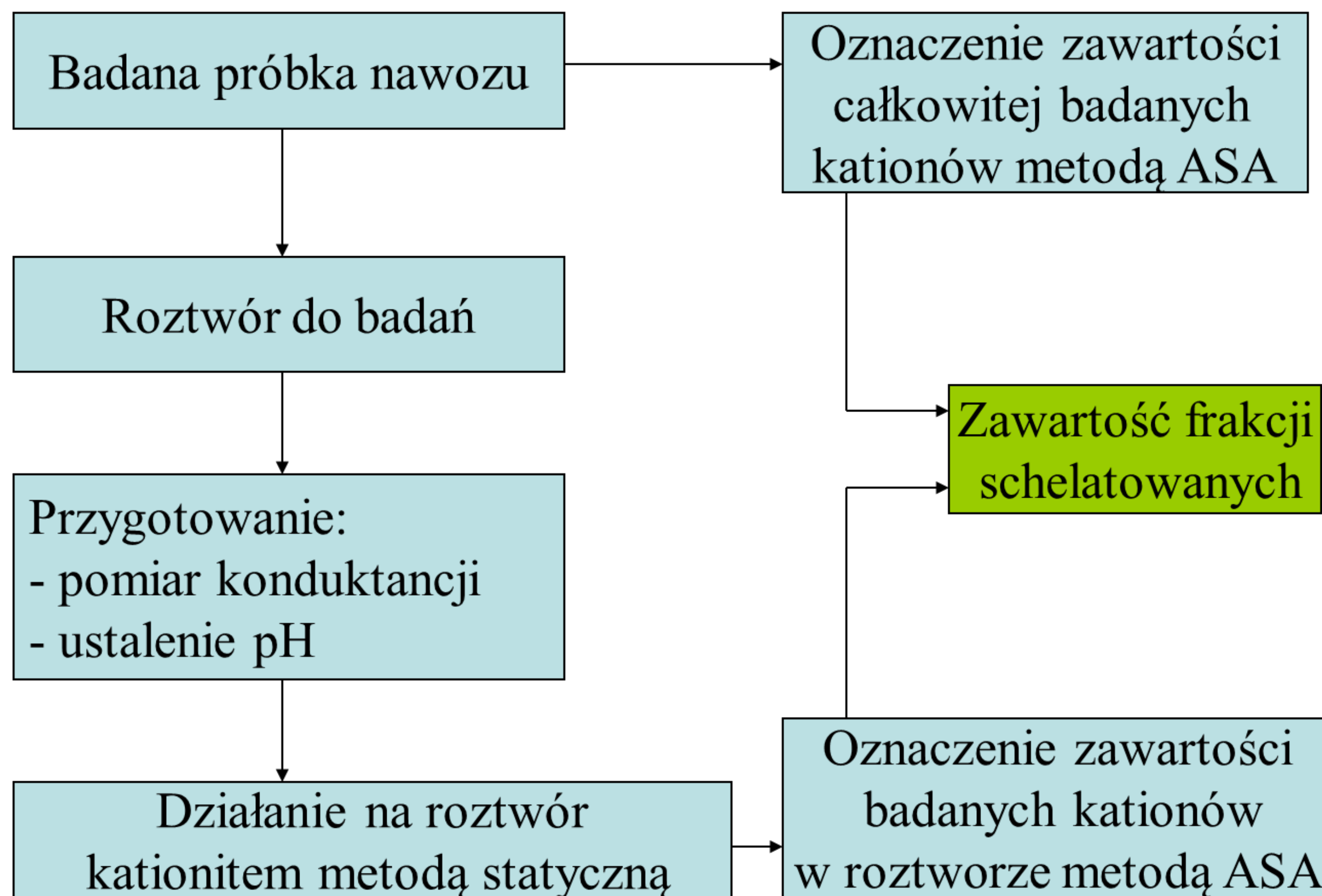
EP 1 939 157 A1

Table 3 Fe content (μg Fe per plant) in plants treated with the high doses of chelates

Fe content (μg Fe per plant)				
		1st sampling 7 days after treatment	2nd sampling 14 days after treatment	3rd sampling 21 days after treatment
5	Control (without Fe)	20.3 b	10.0 b	11.2 b
	10 μM Example 1/Fe ³⁺	69.3 a	136 a	235 a
	10 μM <i>o,o</i> -EDDHA/Fe ³⁺	61.4 a	129 a	254 a
	10 pM <i>o,p</i> -EDDHA/Fe ³⁺	77.8 a	129 a	259 a
	10 μM EDTA/Fe ³⁺	27.7 b	32.6 b	47.6 b
Different letters in the columns denote significant differences (α =0,.05) among treatments according to the Duncan Test.				

Claims



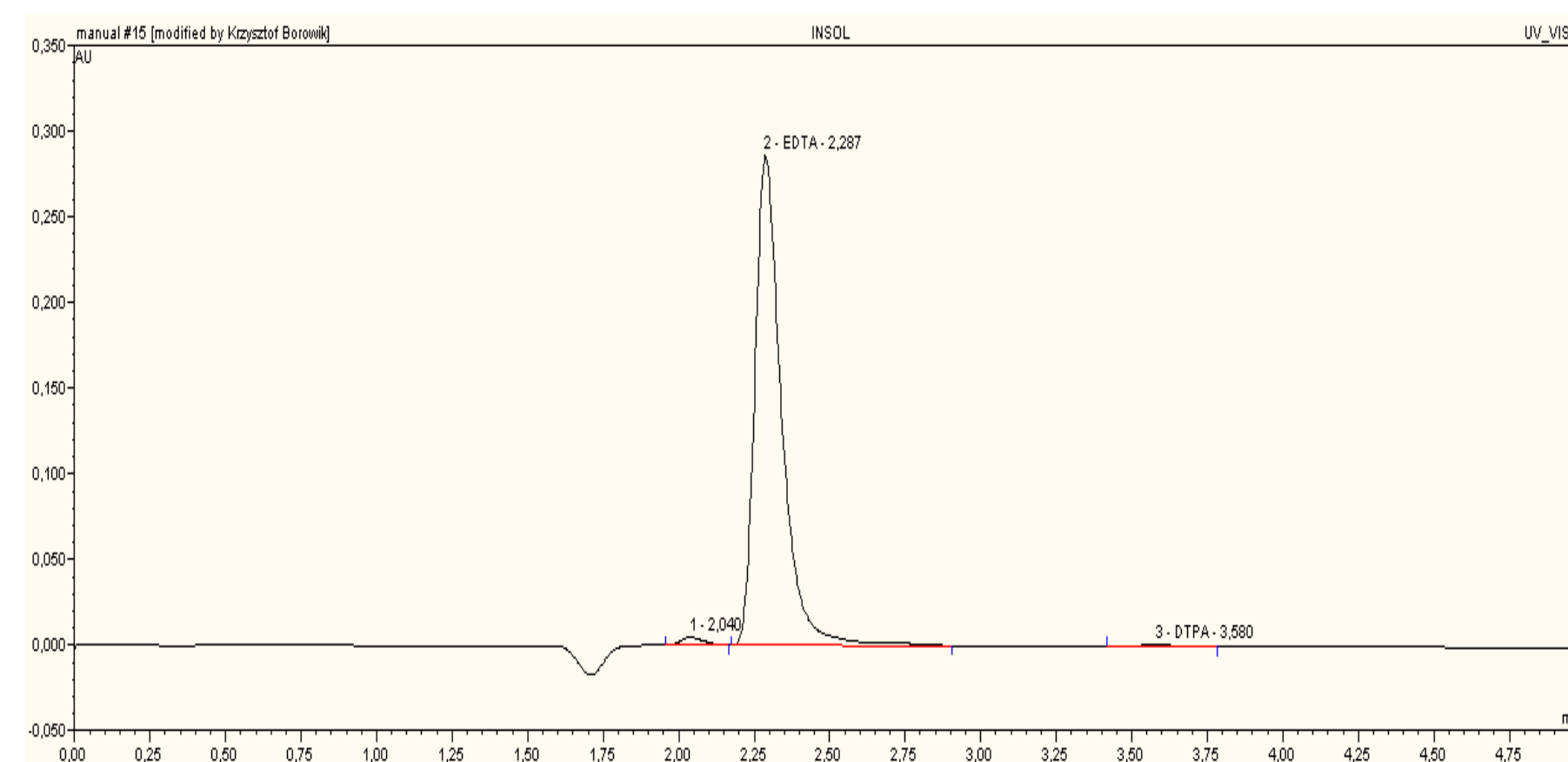
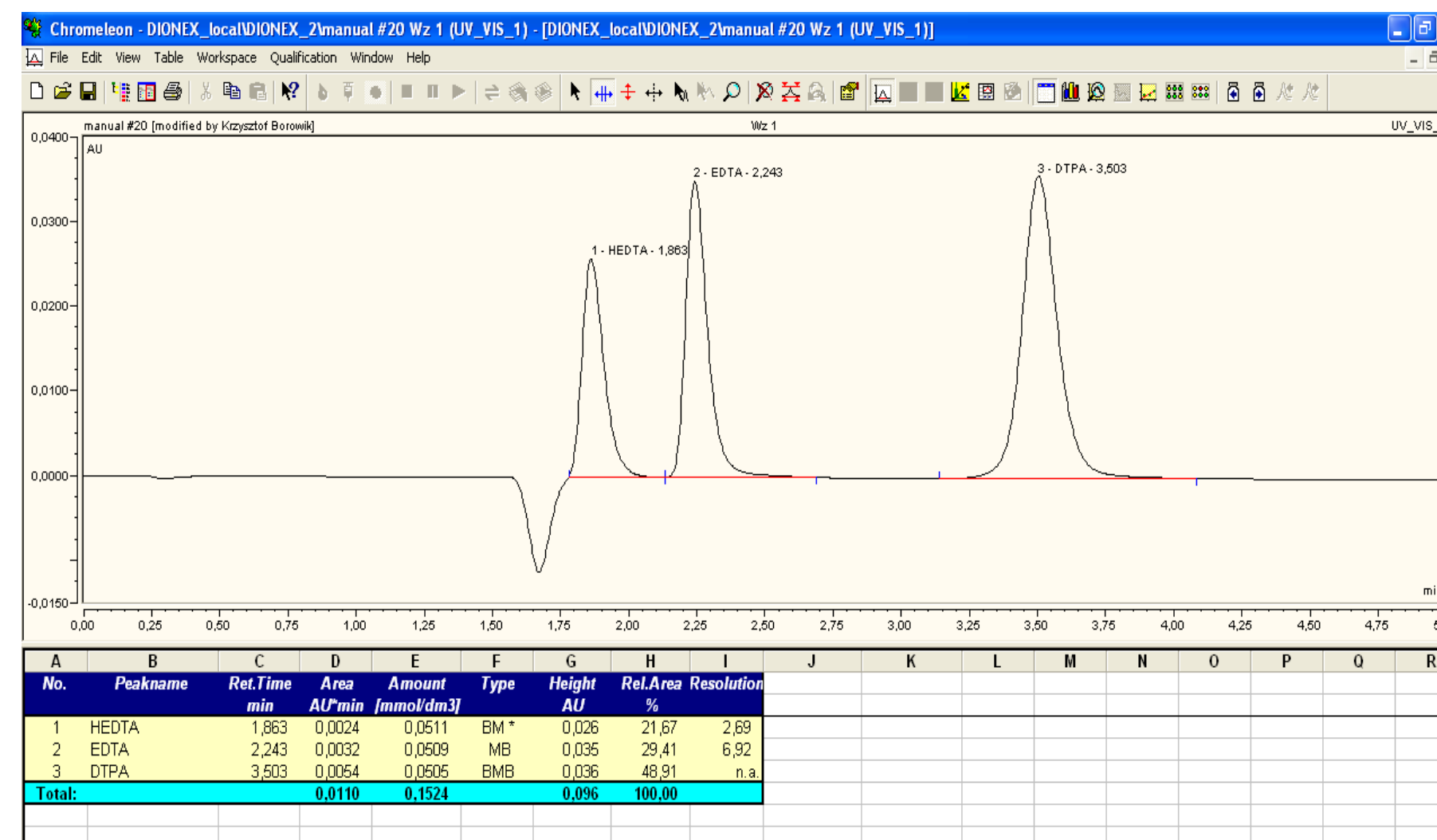


Min. 80 %
rozpuszczalnego w
wodzie mikroskładnika
jest schelatowane

Analiza chromatograficzna chelatów wg PN-EN 13368-1



Typ chromatografu: Dionex ICS-3000
 Kolumna analityczna: IonPac AS7
 Eluent: azotanowo- octanowy (50mM : 50mM) o pH=2,75
 Przepływ eluentu: 1ml/min
 Temperatura kolumny: 30° C
 Reagent post-kolumnowy: HClO₄ 2% 0,5ml/min
 Detekcja: UV przy długości fali 330nm
 Objętość nastrzyku: 10μl
 Czas analizy: 5min



W przypadku gdy substancja lub jedna z substancji w mieszaninie ma zwiększyć długoterminową dostępność mikroskładników pokarmowych dla roślin w produkcie nawozowym UE, substancja ta jest albo czynnikiem chelatującym, albo czynnikiem kompleksującym i zastosowanie mają następujące przepisy:

a) Czynniki chelatujące są substancjami organicznymi składającymi się z cząsteczki, która:

(i) ma dwa lub więcej miejsc, które są dawcami par elektronowych do jonu centralnego, jakimi są kationy metali przejściowych (cynku (Zn), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), magnezu (Mg), wapnia (Ca) lub kobaltu (Co)), oraz

(ii) jest wystarczająco duża, by utworzyć pięcio- lub sześcioczłonowe struktury cykliczne.

Produkt nawozowy UE pozostaje stabilny w standardowym roztworze Hoaglanda przy pH 7 i 8 przez co najmniej 3 dni.

b) Czynniki kompleksujące są substancjami organicznymi tworzącymi płaską lub przestrzenną strukturę z jedno-, dwu- lub trójwartościowym kationem metalu przejściowego (cynku (Zn), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn) lub kobaltu (Co)).

Produkt nawozowy UE pozostaje stabilny w roztworze wodnym przy pH 6 i 7 przez co najmniej 1 dzień.

W przypadku gdy deklarowane mikroskładniki pokarmowe są schelatowane przez czynniki chelatujące, po nazwie i symbolu chemicznym mikroskładnika pokarmowego dodaje się następujące oznaczenie:

— „schelatowany przez ... (nazwa czynnika chelatującego)” lub jego skrót oraz ilość schelatowanego mikroskładnika pokarmowego wyrażona w % (m/m);

**CEN/TS
17764:2022**

Inorganic micronutrient fertilizers - Determination of the concentration of free, chelated or complexed micronutrients and the chelating and/or complexing agents present in compound inorganic micronutrient fertilizers

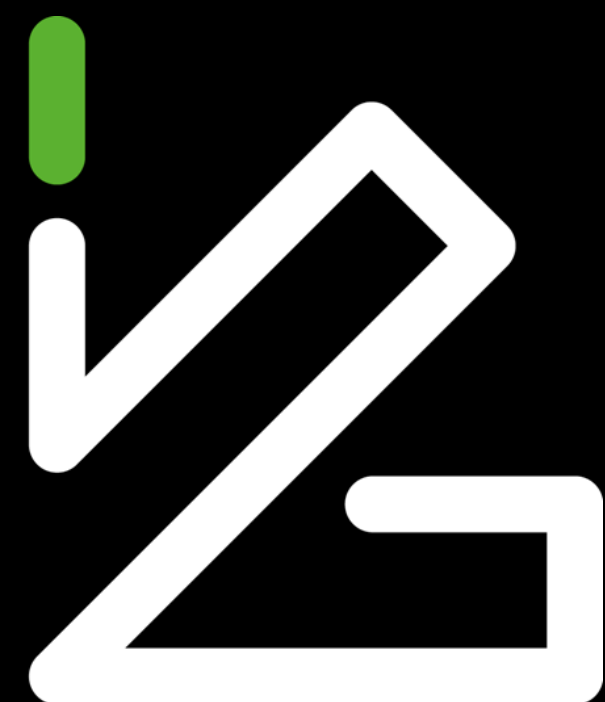
Metoda opiera się na określeniu następujących parametrów szczegółowych:

- stężenie mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie,
- stosunek chelatowanych mikroelementów,
- identyfikacja czynników chelatujących EDTA, DTPA, HEEDTA, IDHA, [S,S]?EDDS, [o,o] EDDHA, [o,o] EDDHMA, [o,p] EDDHA, HBED i EDDHSA,
- frakcja skompleksowanych mikroelementów,
- identyfikacja czynników kompleksujących (lignosulfoniany, kwas heptaglukonowy (HGA)).

Metoda opiera się na:

- ICP (plazma sprzężona indukcyjnie) lub FAAS (płomieniowa spektrometria absorpcji atomowej) pomiar stężenia mikroelementów rozpuszczalnych w wodzie zgodnie z EN 16963 lub EN 16965 po ekstrakcji zgodnie z EN 16962,
- Pomiar LC (chromatografia cieczowa) czynników chelatujących wg EN 15950, EN 13368-1, EN 13368-2, EN 13368-3, EN 15451, EN 15452, i/lub środki kompleksujące zgodnie z EN 16109 i EN 16847,
- oznaczenie stężenia schelatowanych mikroelementów wg CEN/TS 17786-1 i/lub CEN/TS 17786-2,
- oznaczanie skompleksowanych mikroelementów wg EN 15962.

Aby uniknąć powielania metod analitycznych, CEN/TS 17786-2 opisuje oznaczanie mikroelementów oraz identyfikację i oznaczanie czynników chelatujących.



Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

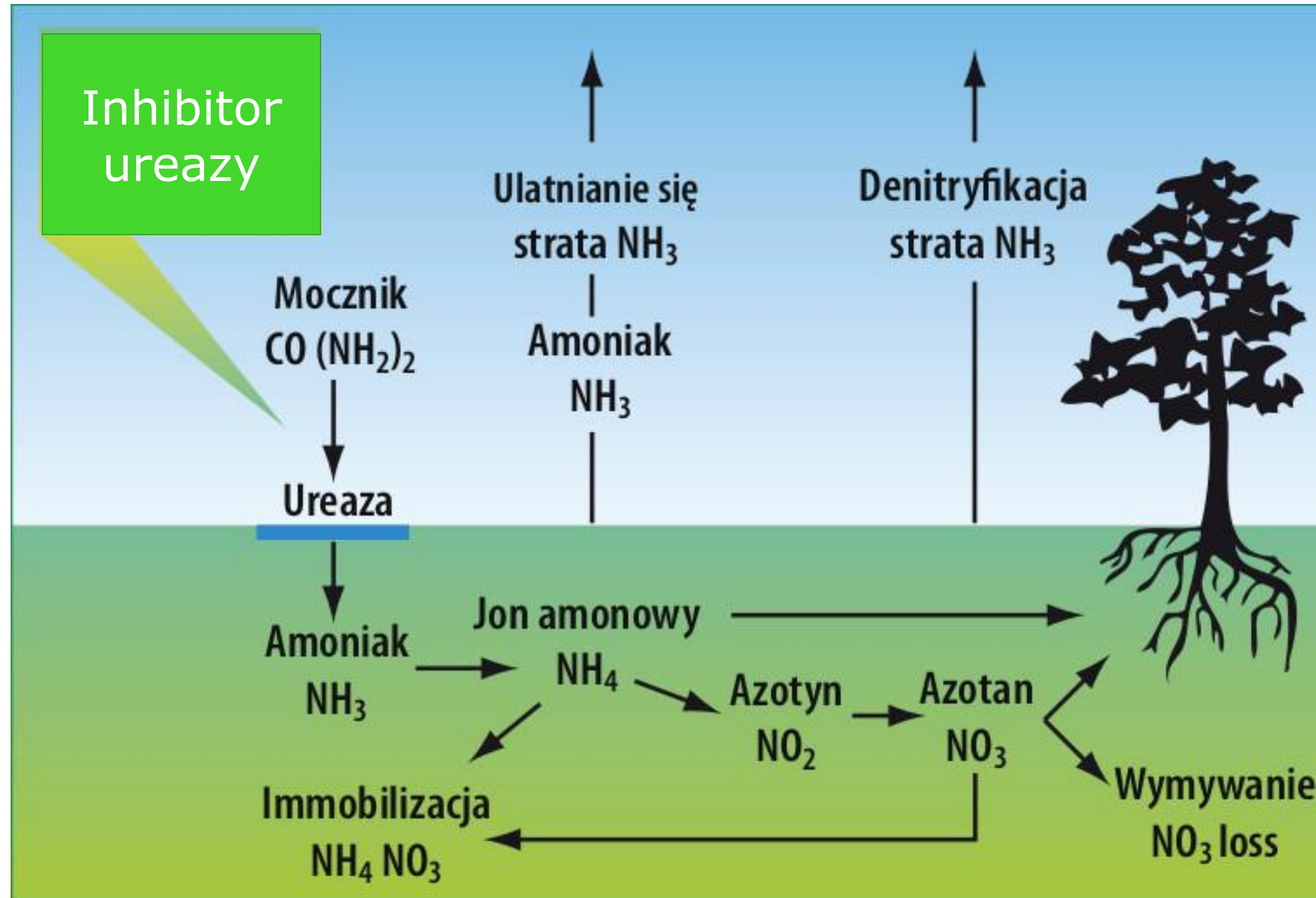
Chemicznych

Inhibitory w nawozach

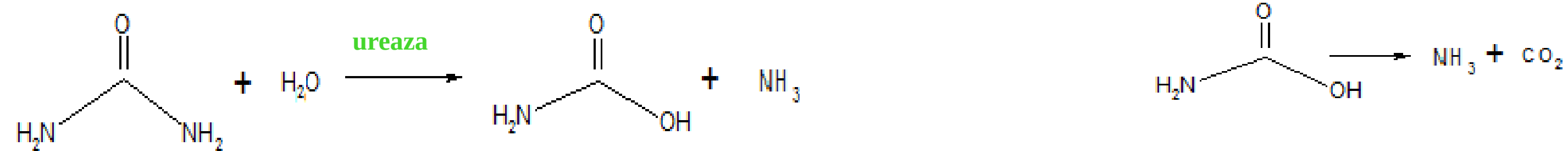
Inhibitory poprawiają wykorzystanie składnika pokarmowego w nawozie przez rośliny, opóźniając lub zatrzymując działanie określonych grup mikroorganizmów lub enzymów.

- **Inhibitory ureazy – hamowanie hydrolizy mocznika i emisji amoniaku do atmosfery**
- **Inhibitory nitryfikacji**
- **Inhibitory denitryfikacji**

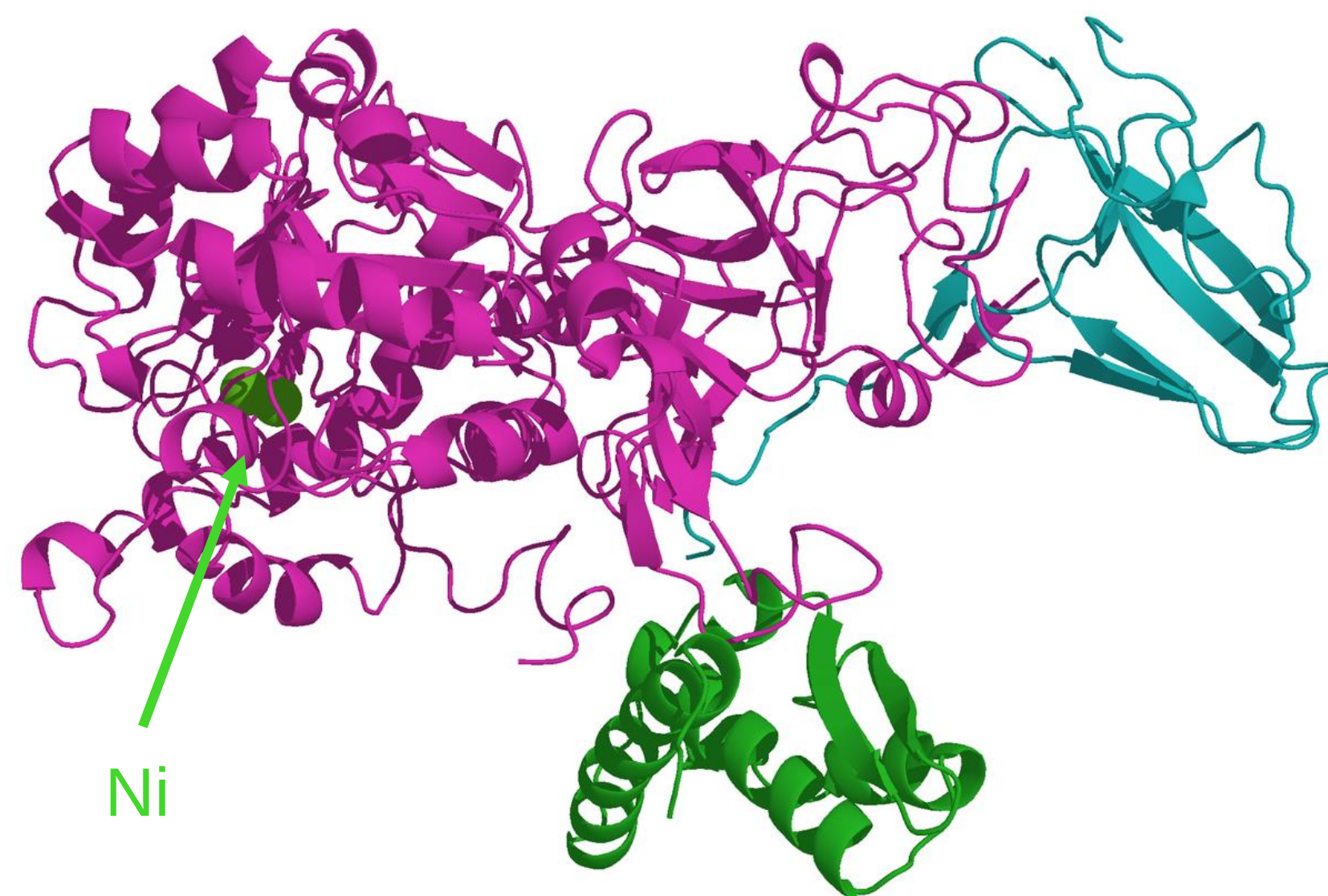
Inhibitory są traktowane jako materiały składowe produktów nawozowych UE.



Mocznik nawozowy jest rozkładany w glebie w pierwszym etapie przez ureazę- enzym z grupy hydrolaz, na amoniak i kwas karbaminowy. W drugim etapie rozkład kwasu karbaminowego na amoniak i dwutlenek węgla zachodzi samorzutnie.



Duży wpływ na szybkość hydrolizy ma temperatura gleby. W temperaturze 10°C proces całkowitej hydrolizy mocznika zachodzi w czasie 10 dni, natomiast w temperaturze 30°C w czasie dwóch dni. Ponadto na szybkość hydrolizy mają wpływ następujące właściwości gleby: pH (optymalne 6,5-7,0), zawartość C i N organicznego, zawartość frakcji ilastej, zawartość wody.



Struktura przestrzenna ureazy

Ureaza jest dużym heteropolimerycznym białkiem, które posiada trzy niezależne miejsca aktywne. W centrum aktywnym enzymu znajdują się dwa jony niklu, które są mostkowo połączone grupą karboksylową z resztą kwasową lizyny. Jony niklu są koordynowane także przez cztery reszty histydyny i jedną resztę kwasu asparaginowego.

adapted from <http://www.pdb.org/pdb/files/2kau.pdb> using PyMOL, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4951076>

F.2. Inhibitory ureazy

Nr	Oznaczenie typu i skład inhibitora ureazy	Minimalna i maksymalna zawartość inhibitora jako procent masy całkowitego azotu obecnego jako azot mocznikowy	Typy nawozów UE, dla których inhibitor nie może być używany	Opis inhibitorów ureazy, z którymi mieszanie jest dozwolone Dane dotyczące dopuszczalnych proporcji
1	2	3	4	5
1	Triamid N-(n-butylo-)tiofosforowy (NBPT) ELINCS nr 435-740-7	Minimalnie 0,09 Maksymalnie 0,20		
▼ M9				
2	Triamid kwasu N-(2-nitrofenylo)fosforowego (2-NPT) Nr WE # EINECS WE nr 477-690-9	Minimum 0,04 Maksimum 0,15		
▼ M12				
3	Mieszanina triamidu kwasu N-(n-butylo)tiofosforowego (NBPT) i triamidu kwasu N-(n-propylo)tiofosforowego (NPPT) (w stosunku 3:1 ⁽¹⁾) Mieszanina reakcyjna: Nr WE 700-457-2 Mieszanina NBPT/NPPT: NBPT: Nr ELINCS 435-740-7 NPPT: Nr CAS 916809-14-8	Minimum: 0,02 Maksimum: 0,3		

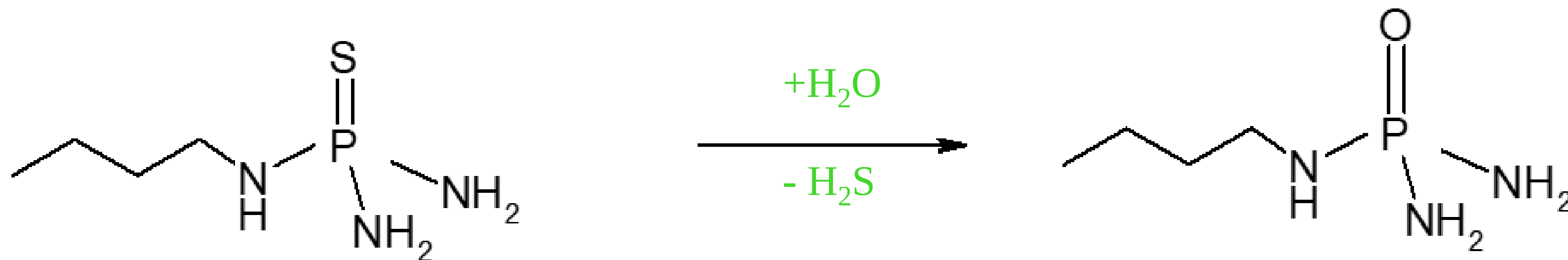
⁽¹⁾ Tolerancja porcji NPPT: 20 %.

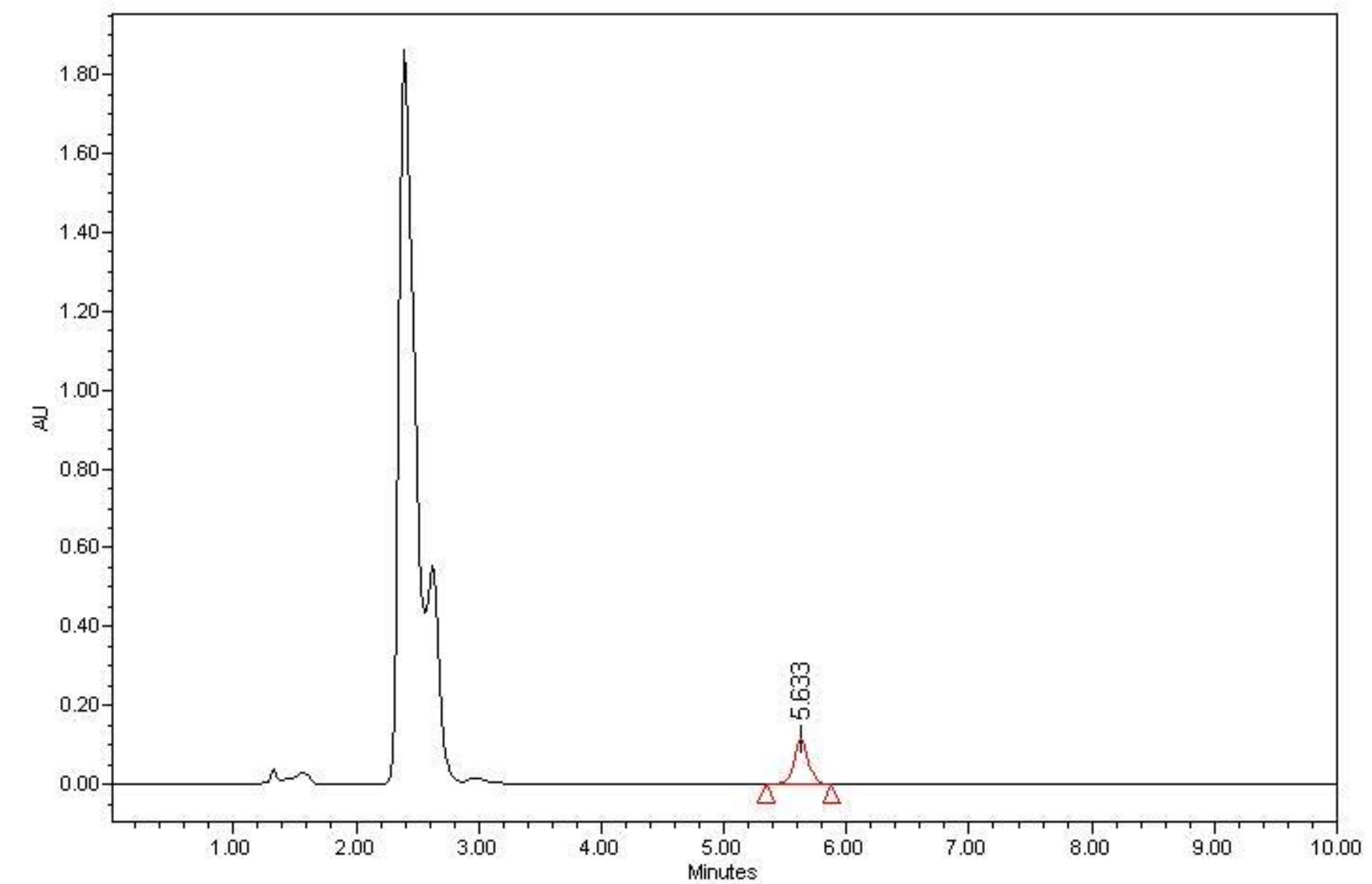
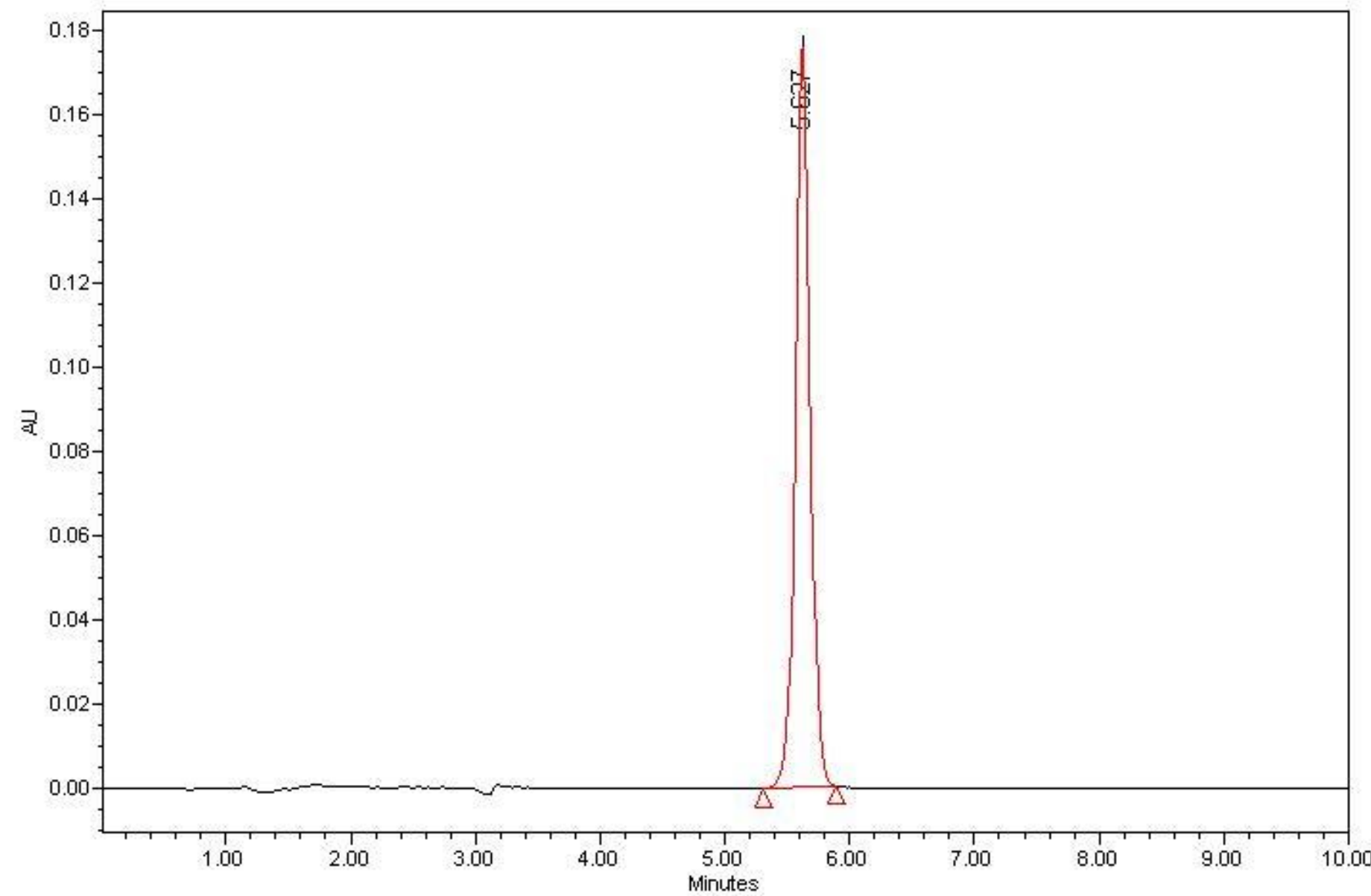
NBPT

(triamid kwasu N-butylofosforowego) jest pierwszą substancją która według rozporządzenia WE 2003/2003 (F.2.1) została dopuszczona do stosowania w roli inhibitora ureazy. Wykazano że NBTP w roztworze wodnym przechodzi w swój analog tlenowy NBPTO, który wykazuje znacznie wyższą aktywność inhibitorową.

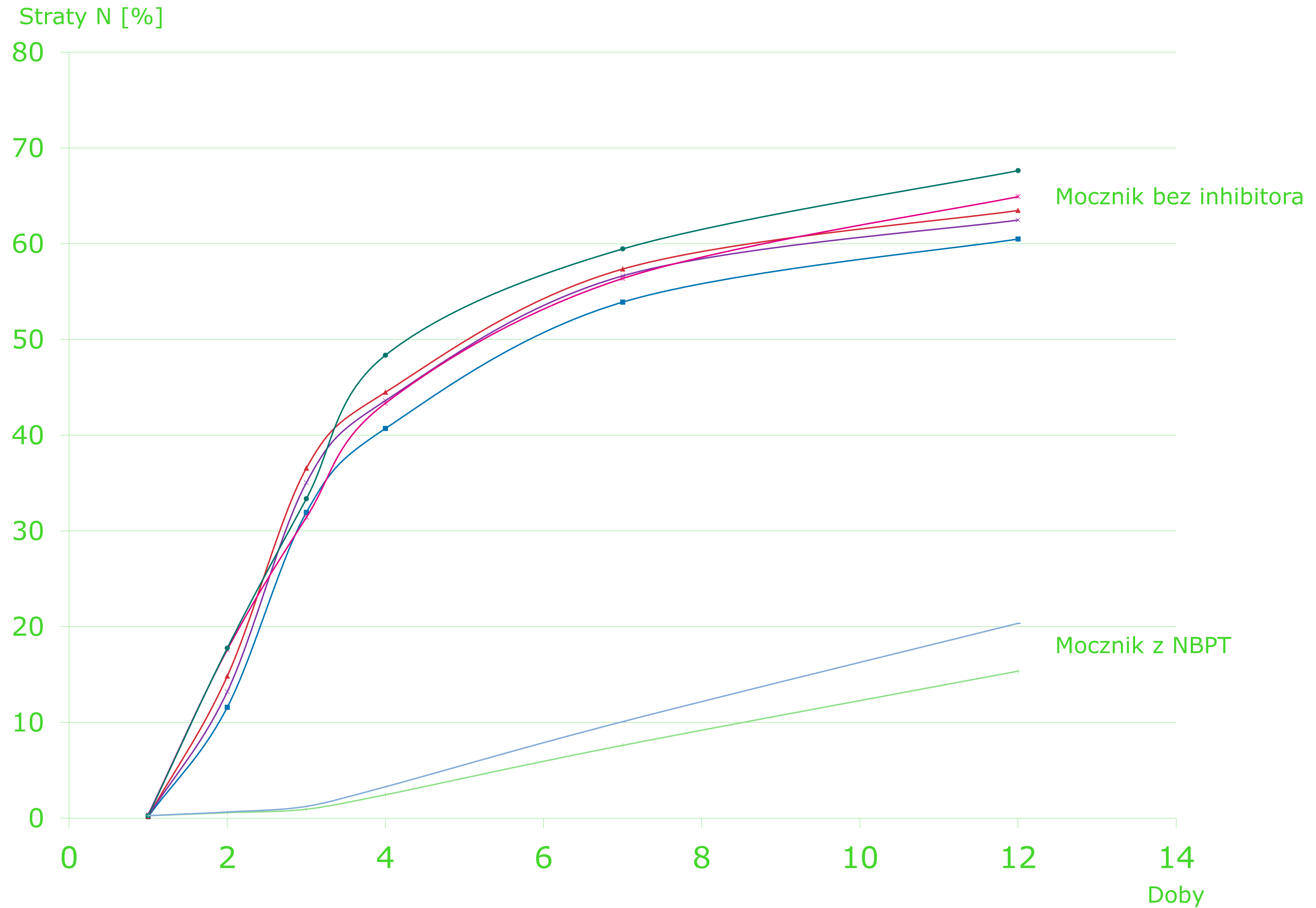
Najprawdopodobniej wysoka aktywność związku NBPTO wynika z faktu, że po związaniu w miejscu aktywnym ureazy przechodzi w fosforodiamid, który jest właściwym inhibitorem tego enzymu.

Konwersja NBPT w NBPTO



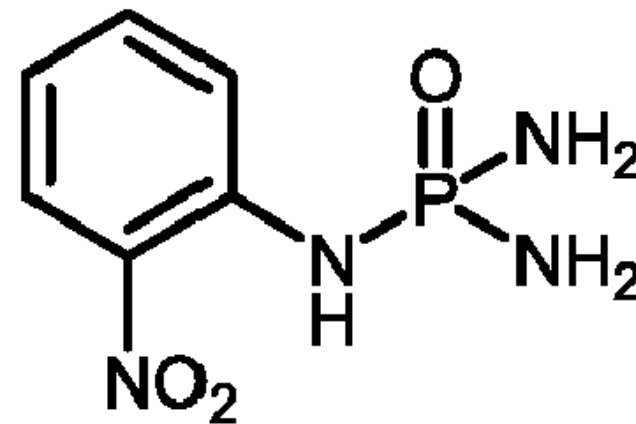


Chromatogramy HPLC wzorca NBPT oraz próbki rzeczywistej mocznika z dodatkiem NBPT



2-NPT

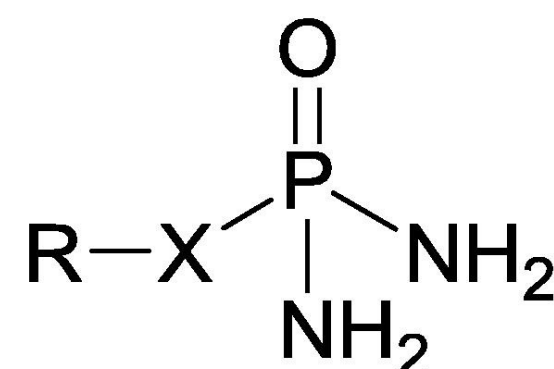
triamid kwasu N-(2-nitrofenylo)fosforowego.



PN-EN 16075:2011 - wersja angielska

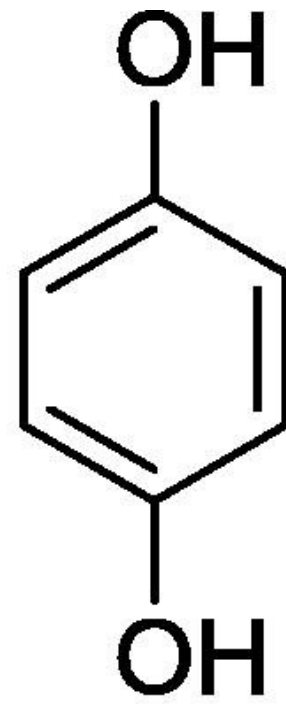
Nawozy -- Oznaczanie triamidu kwasu N-(2-nitrofenylo)fosforowego w moczniku i w nawozach zawierających mocznik -- Metoda z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC)

Inne grupy inhibitorów ureazy: Fosforoamidy

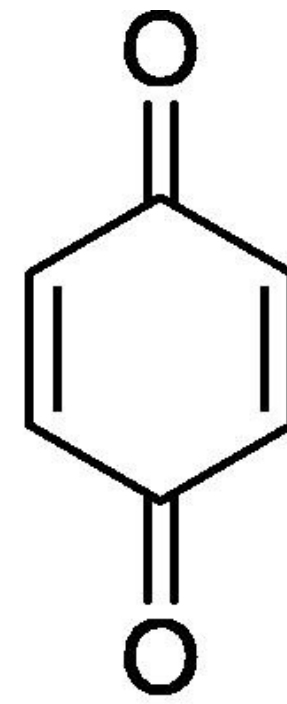


R = 4-nitrophenyl; X = O	PAD 1a
R = 3,5-dimethylphenyl; X = O	PAD 1c
R = 4-benzyloxyphenyl; X = O	PAD 1d
R = 4-methyl-2-nitrophenyl; X = NH	PAD 6f
R = 2-(4-fluorophenyl)ethyl; X = NH	PAD 6j
R = 2-benzothiazolyl; X = NH	PAD 6k
R = 2-nitrophenyl; X = NH	PAD 6p
R = 2-phenylethyl; X = NH	PAD 6q
R = 6-ethoxy-2-benzothiazolyl; X = NH	PAD 6t
R = 6-fluoro-2-benzothiazolyl; X = NH	PAD 6u
R = 4-methoxy-2-benzothiazolyl; X = NH	PAD 6v
R = 4-methyl-2-benzothiazolyl; X = NH	PAD 6w
R = 3-nitro-2-pyridyl; X = NH; Y = O	PAD 6x
R = 2-methoxy-4-nitrophenyl; X = NH	PAD 6z

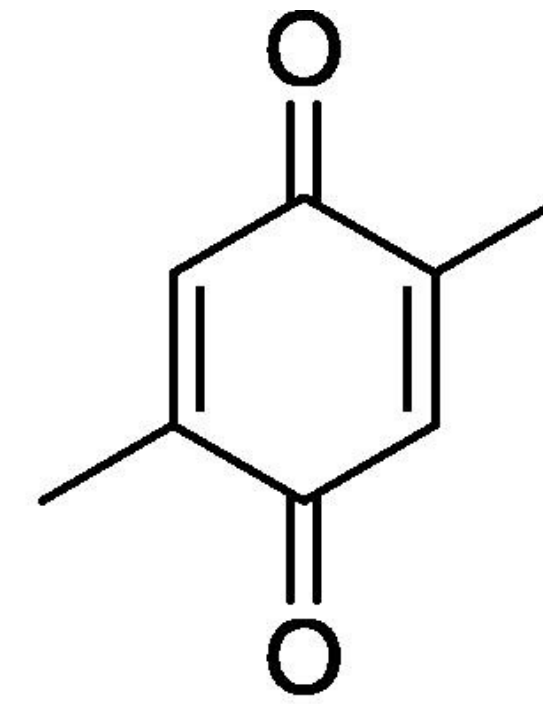
Hydrochinony i chinony



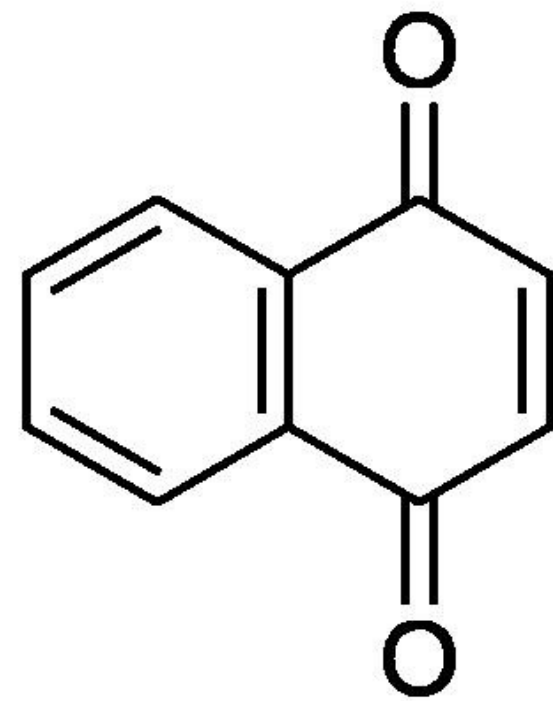
Hydroquinone



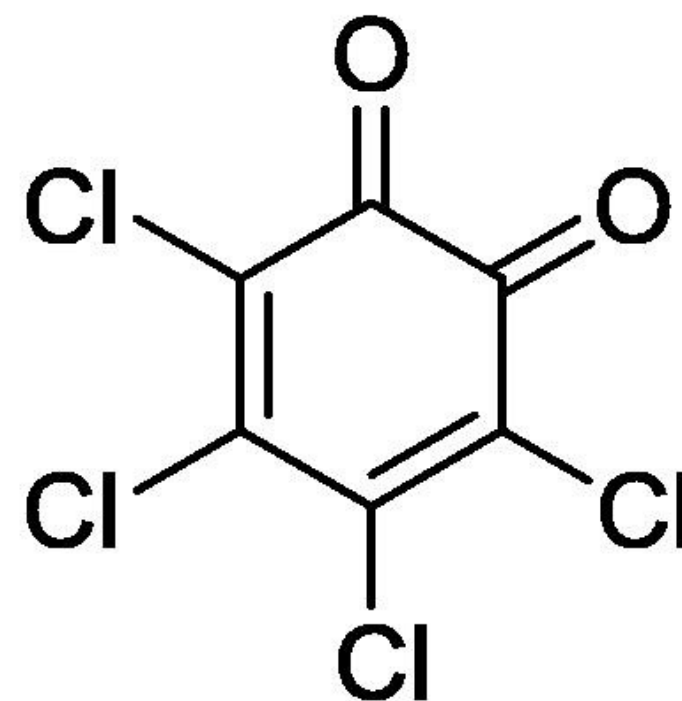
1,4-Benzoquinone



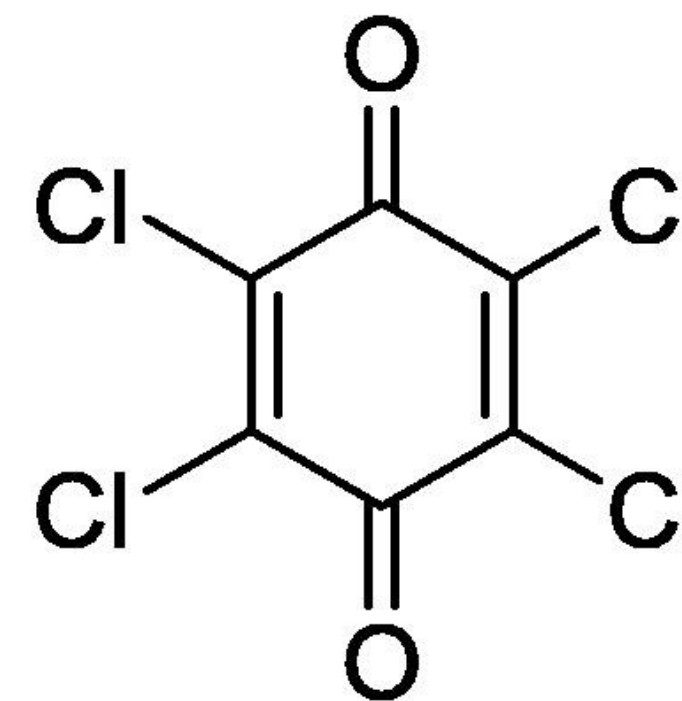
2,5-Dimethyl-1,4-benzoquinone



1,4-Naphtoquinone

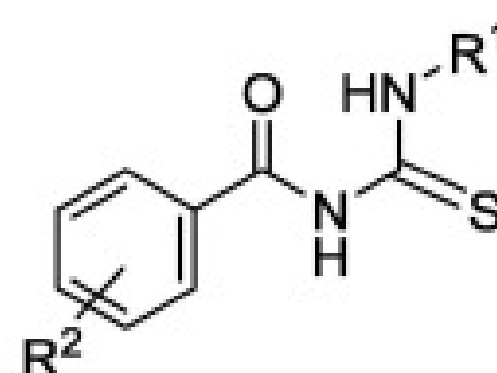


Tetrachloro-1,2-benzoquinone



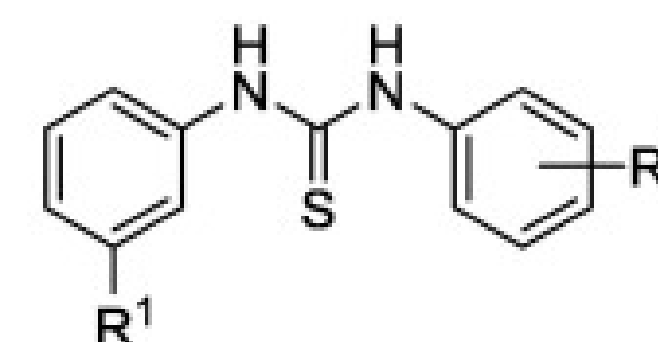
Tetrachloro-1,4-benzoquinone

Dipodstawione pochodne tiomocznika



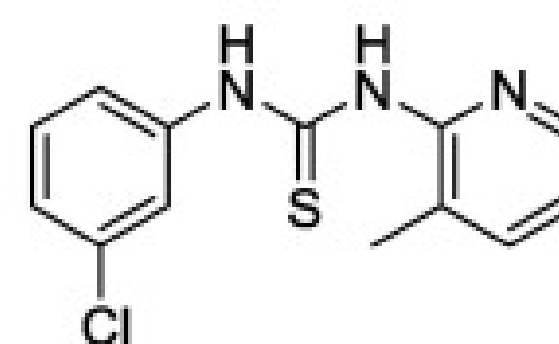
$R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 4\text{-OH-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 4\text{-(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 4\text{-(C}_4\text{H}_9\text{)-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 3\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 3\text{-Br-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 2\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = \text{H}$
 $R^1 = 4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$; $R^2 = m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

BTU 3
 BTU 6
 BTU 10
 BTU 11
 BTU 12
 BTU 14
 BTU 16
 BTU 19
 BTU 20
 BTU 21
 BTU 22
 BTU 14



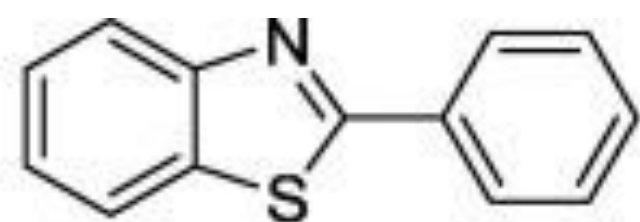
$R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 3\text{-Cl}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 4\text{-Cl}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 2\text{-CH}_3$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 2,3\text{-CH}_3$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 3,4\text{-Cl}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 2\text{-ICH}_3\text{-3-Cl}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 4\text{-F}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 3,4\text{-F}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 3\text{-CH}_3$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 4\text{-CH}_3$
 $R^1 = \text{H}$; $R^2 = 3\text{-Br}$
 $R^1 = \text{Cl}$; $R^2 = 3\text{-Cl}$

DSTU 1
 DSTU 3
 DSTU 4
 DSTU 9
 DSTU 13
 DSTU 14
 DSTU 15
 DSTU 16
 DSTU 18
 DSTU 19
 DSTU 26
 DSTU 30

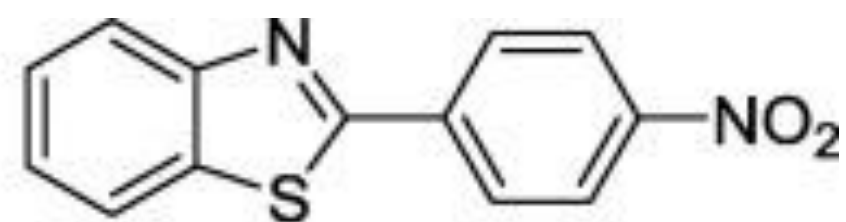


DSTU 20

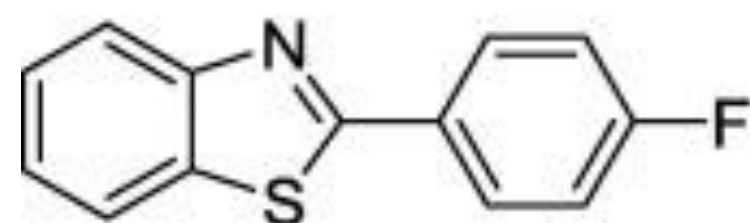
Benzotiazole



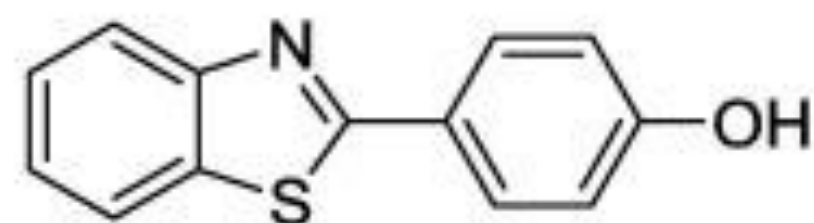
BZT 1



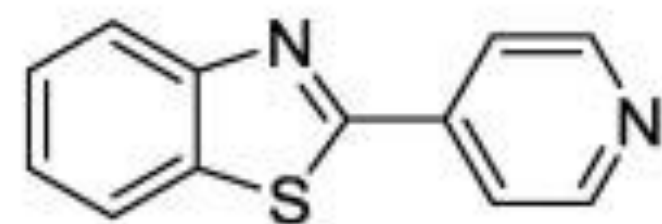
BZT 2



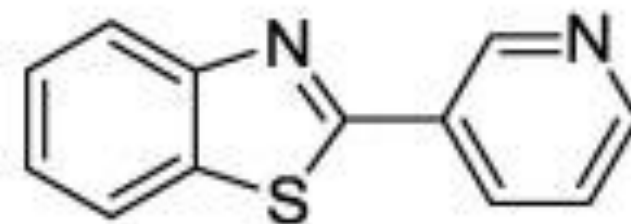
BZT 8



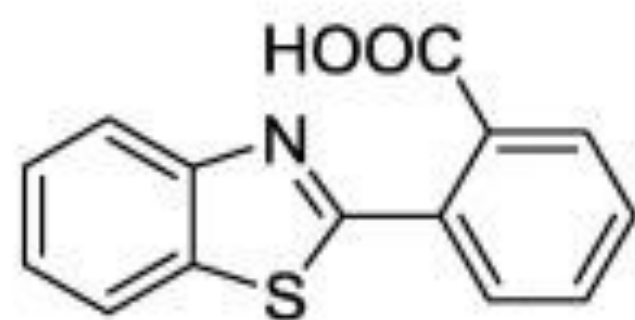
BZT 9



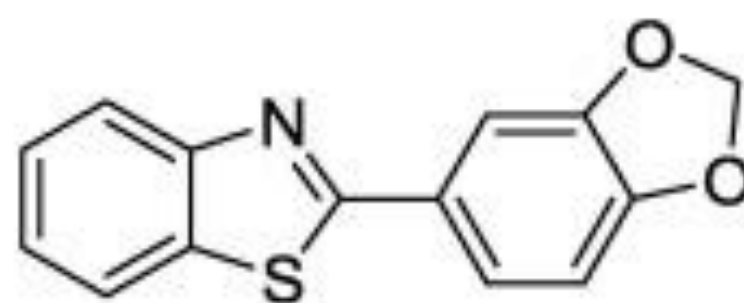
BZT 15



BZT 16

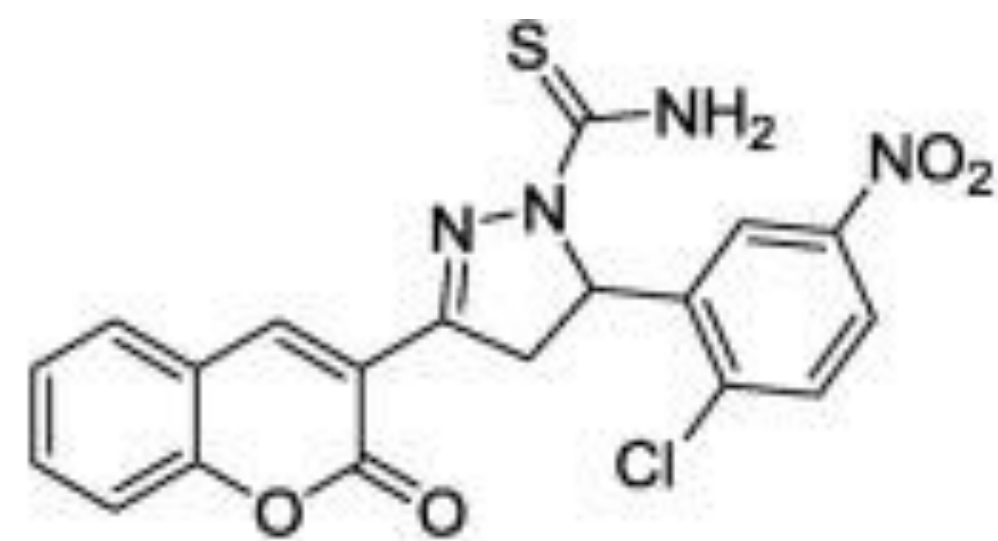


BZT 17

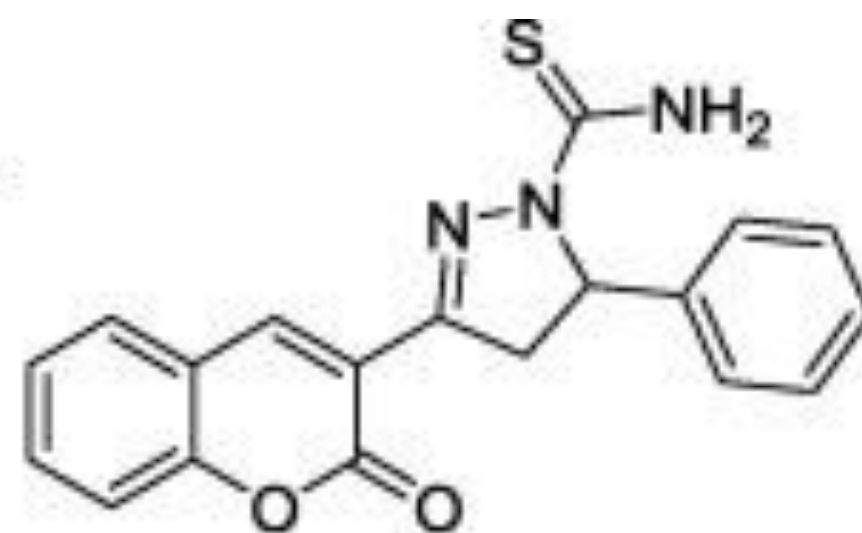


BZT 18

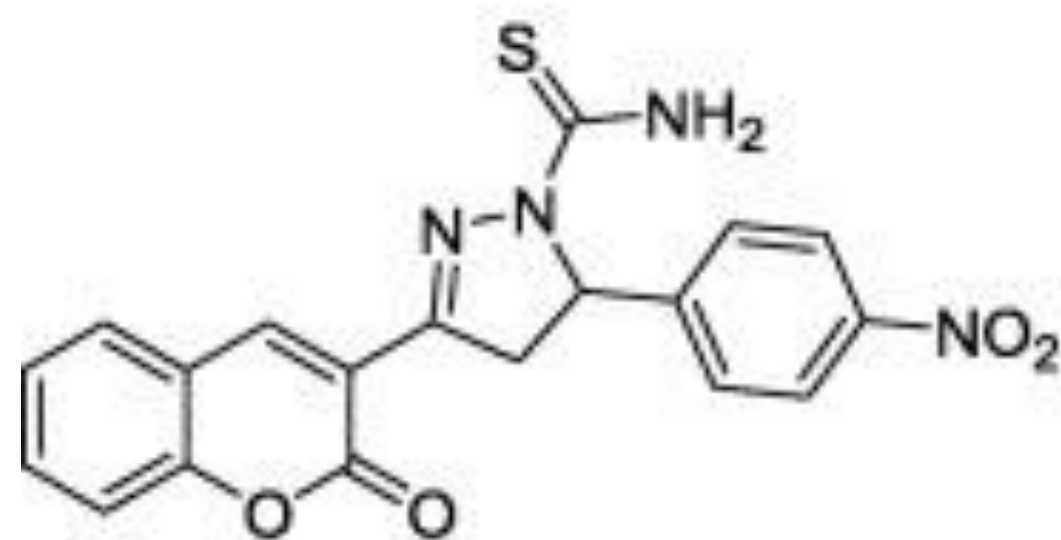
Pochodne kumarynowe



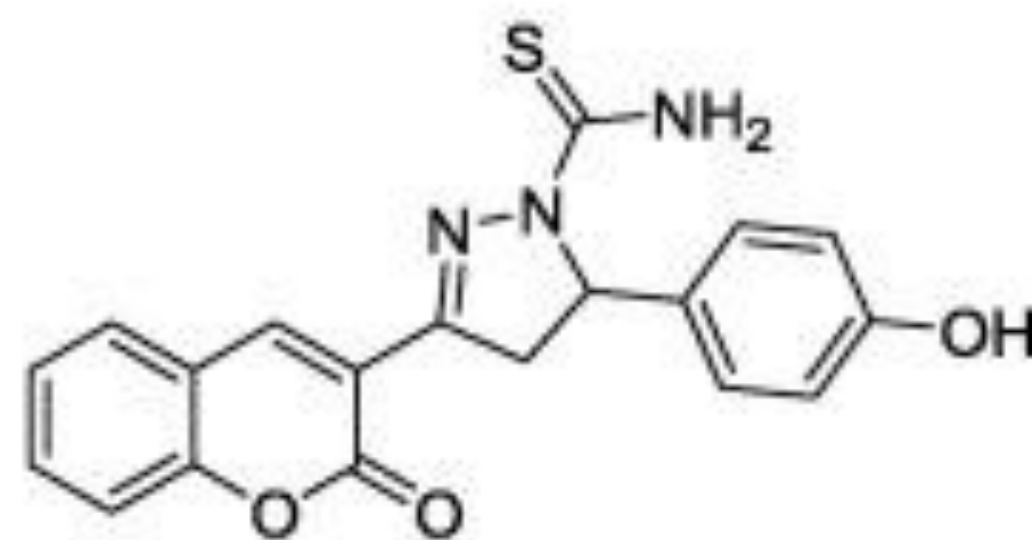
CPT 5i



CPT 5n

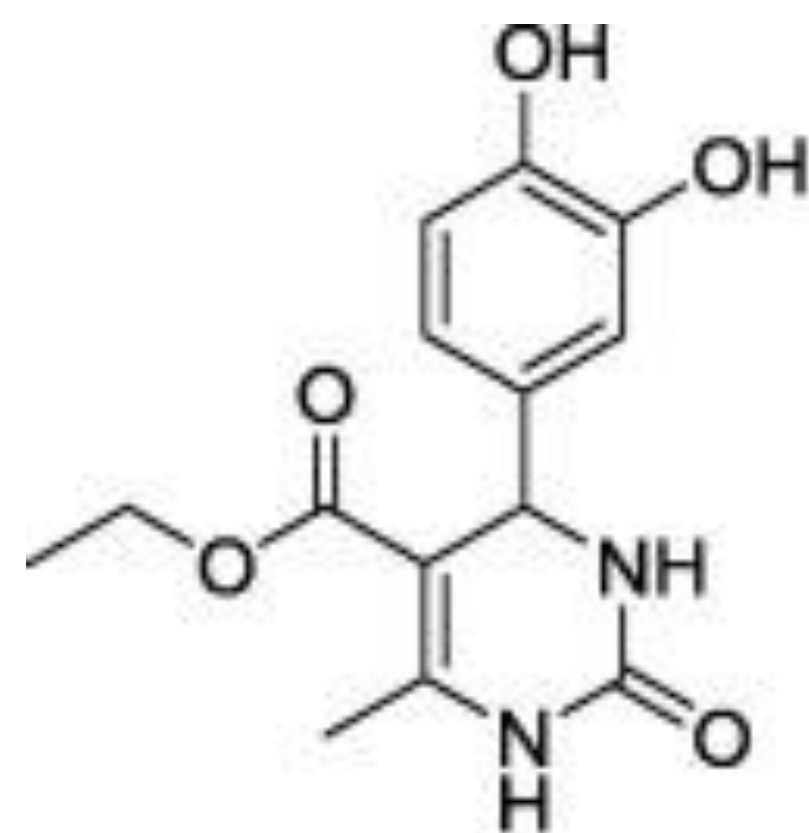


CPT 5p

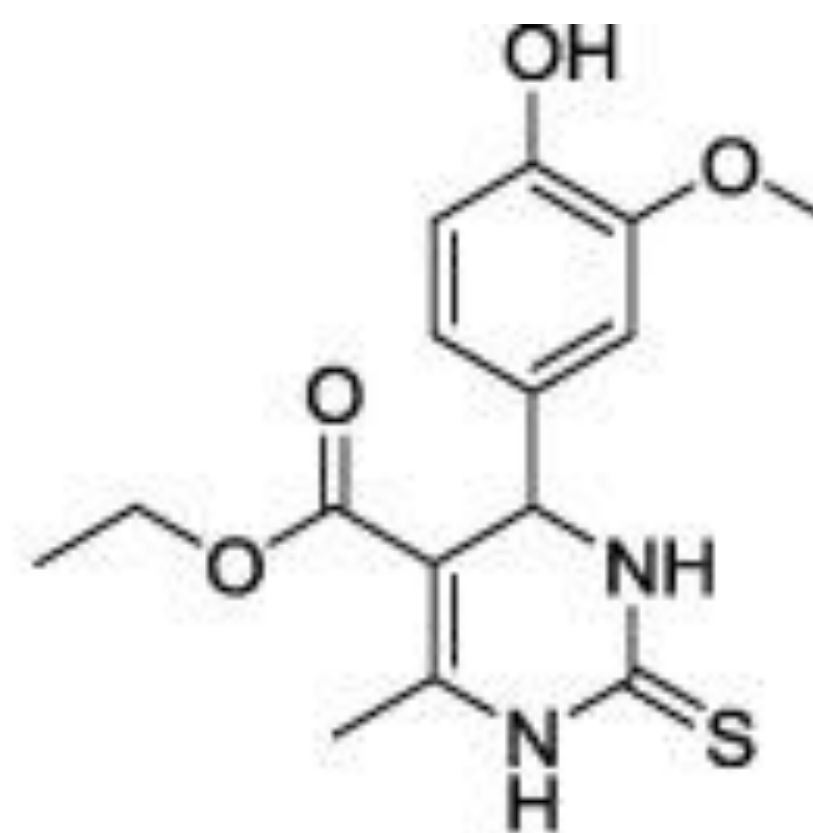


CPT 5q

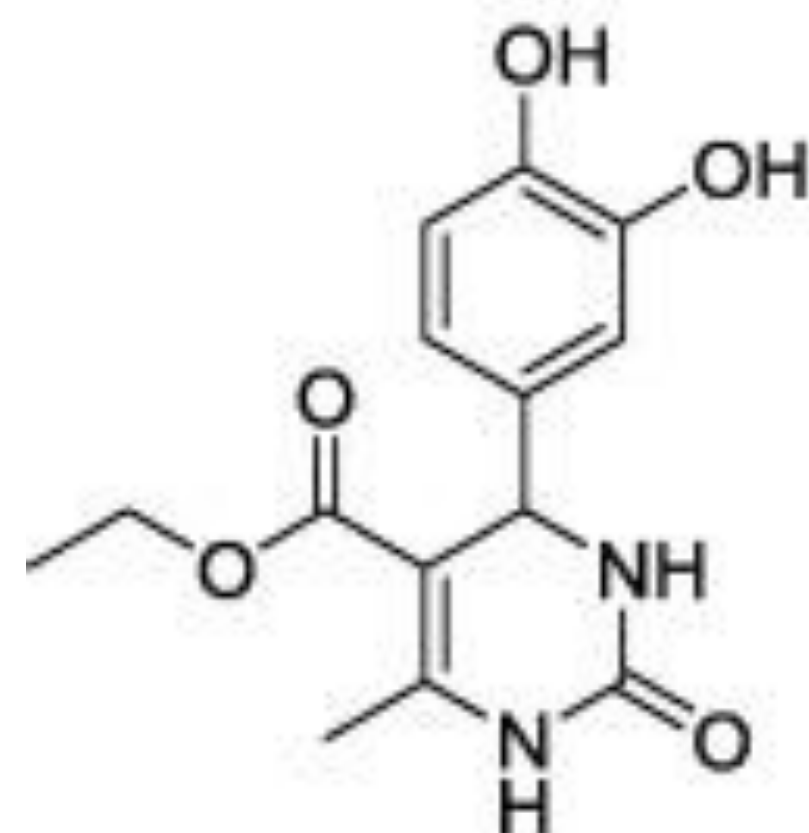
Pochodne fenoloaldehydowe



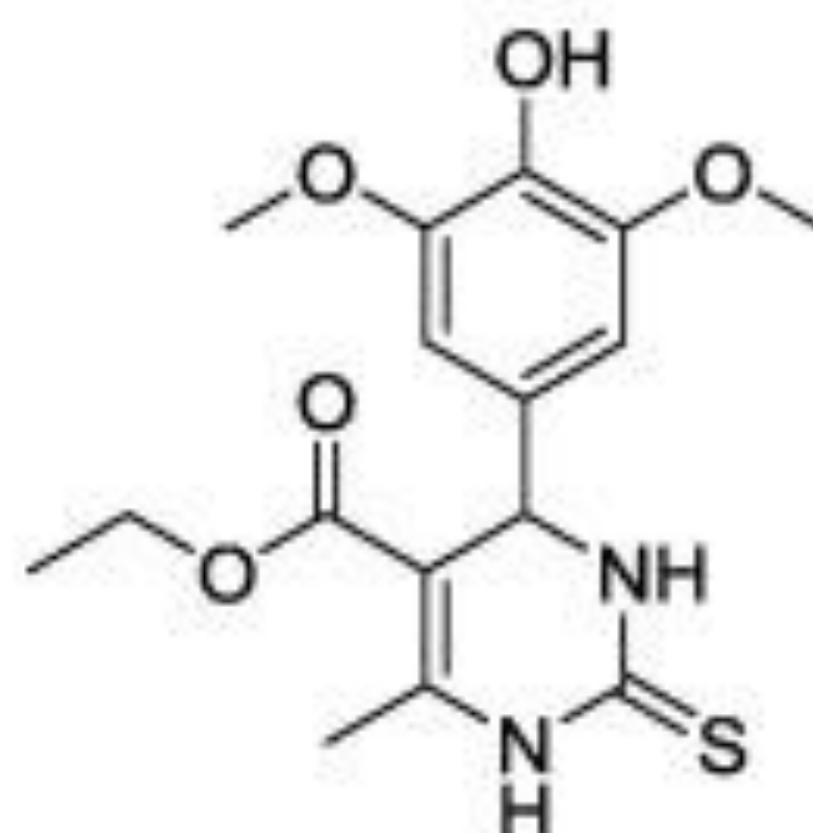
2A7



2A9



2B10



2D2

Inne

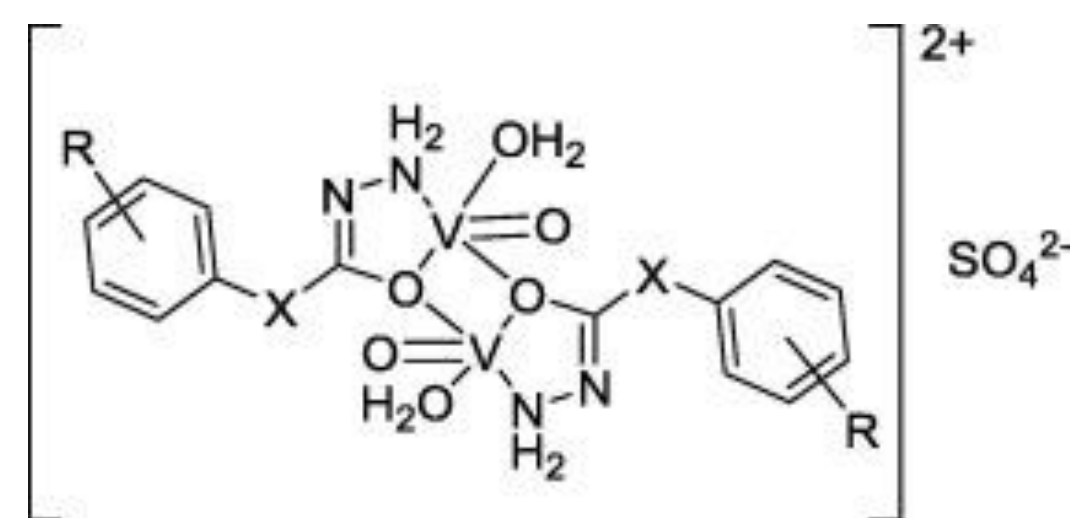
Cu w połączeniu z Zn zwiększa przyswajalność azotu z otoczkowanego mocznika

Cu z B

Nanosrebro

Tiosiarczan amonu (ATS)

Mocznik otoczkowany siarką



Dimeryczny kompleks wanadowo-hydrazynowy (DVHCs)

R = H; X = NH DVHC 6c
R = 3-I; X = CH₂ DVHC 10c
R = 4-I; X = CH₂ DVHC 11c

<https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.04.001>

▼ **M5**

F.1. *Inhibitory nitryfikacji*

Nr	Oznaczenie typu i skład inhibitora nitryfikacji	Minimalna i maksymalna zawartość inhibitora jako procent masy całkowitego azotu obecnego jako azot w formie amoniaku i azotu mocznikowego	Typy nawozów UE, dla których inhibitor nie może być używany	Opis inhibitorów nitryfikacji, z którymi mieszanie jest dozwolone Dane dotyczące dopuszczalnych proporcji
1	2	3	4	5
1	Dicyjanodiamid ELINCS Nr 207-312-8	Minimalnie 2,25 Maksymalnie 4,5		
2	Produkt zawierający dicyjanodiamid (DCD) i 1,2,4-triazol (TZ) Nr WE # EINECS 207-312-8 Nr WE # EINECS 206-022-9	Minimum 2,0 Maksimum 4,0		Skład mieszaniny 10:1 (DCD:TZ)
3	Produkt zawierający 1,2,4-triazol (TZ) i 3-metylopirazol (MP) Nr WE # EINECS 206-022-9 Nr WE # EINECS 215-925-7	Minimum 0,2 Maksimum 1,0		Skład mieszaniny 2:1 (TZ:MP)
4	Fosforan 3,4-dimetylo-1H-pirazolu (DMPP) Nr WE 424-640-9	Minimum: 0,8 Maksimum: 1,6		

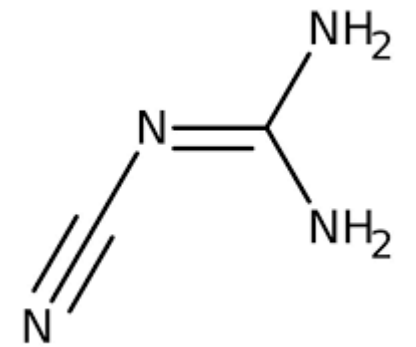
▼ **M11**

▼ **M5**

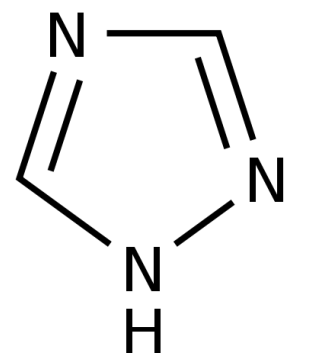
Inhibitory nitryfikacji- substancje, które opóźniają utlenianie jonów amonowych do azotanów(III) przez bakterie glebowe z rodzaju *Nitrosomonas* i następnie dalsze utlenianie azotanów(III) do azotanów(V) przez bakterie glebowe z rodzaju *Nitrobacter*

W efekcie zahamowania utleniania amoniaku nie postawią azotany, które ze względu na migrację w glebie są wmywane do wód gruntowych. W efekcie wzrasta stopień wykorzystania azotu przez rośliny.

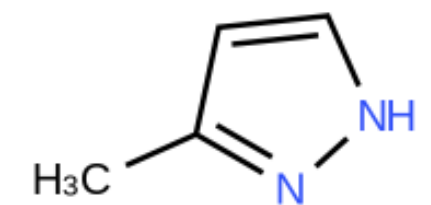
Dicyjanodiamid (DCD)



1H-1,2,4-triazol (TZ)



3-metylopirazol (MP)



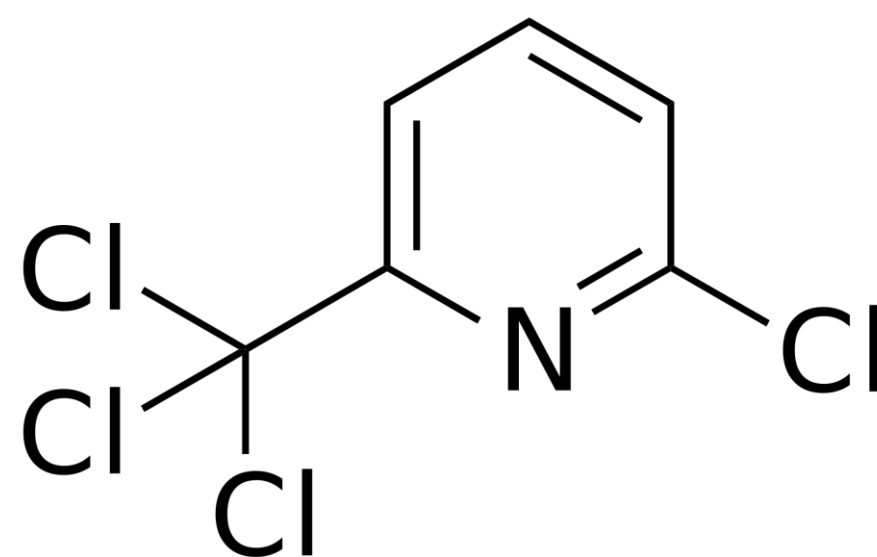
Fosforan 3,4-dimetylo-1H-pirazolu (DMPP)

<https://pol-aura.pl/dicyjanodiamid-99-5-461-58-5-p-13229.html>

https://pl.m.wikipedia.org/wiki/Plik:1,2,4-Triazole_structure.svg

<https://pol-aura.pl/3-metylopirazol-99-1453-58-3-p-13968.html>

Denitryfikacja jest związana z aktywnością bakterii z rodzajów: *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Bacillus*. Z punktu chemicznego proces ma następujący przebieg.:



Nitrpyrin

a) Inhibitor nitryfikacji hamuje biologiczne utlenianie azotu amonowego ($\text{NH}_3\text{-N}$) do azotu azotynowego (NO_2^-), spowalniając w ten sposób tworzenie się azotu azotanowego (NO_3^-).

Szybkość utleniania azotu amonowego ($\text{NH}_3\text{-N}$) mierzona jest albo przez:

(i) zanikanie azotu amonowego ($\text{NH}_3\text{-N}$), albo

(ii) tworzenie się azotu azotynowego (NO_2^-) i azotu azotanowego (NO_3^-) łącznie w odniesieniu do czasu.

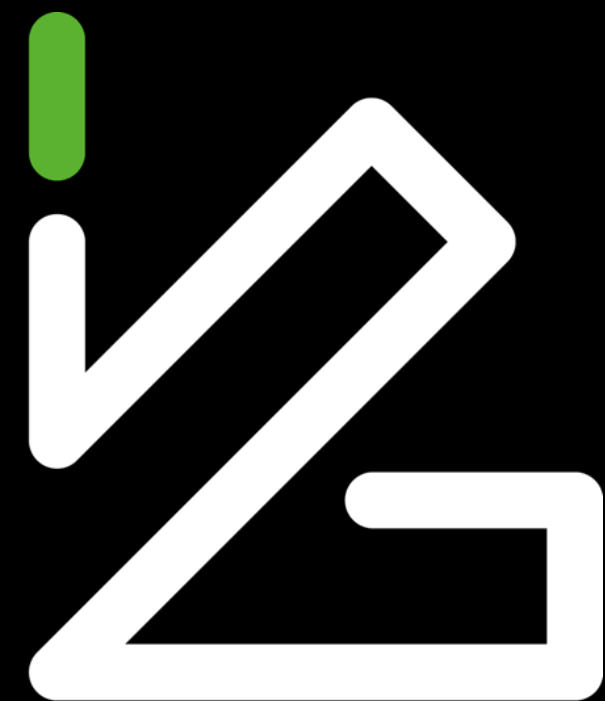
W porównaniu z próbką kontrolną, do której nie został dodany inhibitor nitryfikacji, próbka gleby zawierająca inhibitor nitryfikacji wykazuje przy przedziale ufności na poziomie 95 % spadek szybkości utleniania azotu amonowego ($\text{NH}_3\text{-N}$) na poziomie 20 % na podstawie analizy przeprowadzonej 14 dni po zastosowaniu.

Co najmniej 50 % całkowitej zawartości azotu (N) w produkcie nawozowym UE stanowi azot (N) amonowy (NH_4^+) i mocznikowy ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$).

b) Inhibitor denitryfikacji hamuje tworzenie się podtlenku azotu (N_2O) przez spowalnianie lub blokowanie przekształcania się azotu azotanowego (NO_3^-) w azot gazowy (N_2) bez wpływania na proces nitryfikacji opisany w PFC 5(A).

W porównaniu z próbką kontrolną, do której nie został dodany inhibitor denitryfikacji, test *in vitro* zawierający inhibitor denitryfikacji wykazuje przy przedziale ufności na poziomie 95 % spadek szybkości uwalniania podtlenku azotu (N_2O) na poziomie 20 % na podstawie analizy przeprowadzonej 14 dni po zastosowaniu.

c) Inhibitor ureazy hamuje hydrolityczne działanie enzymu ureazy na mocznik ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), ukierunkowane przede wszystkim na ograniczenie uwalniania się amoniaku. W porównaniu z próbką kontrolną, do której nie został dodany inhibitor ureazy, test *in vitro* zawierający inhibitor ureazy wykazuje przy przedziale ufności na poziomie 95 % spadek szybkości hydrolizy mocznika ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) na poziomie 20 % na podstawie analizy przeprowadzonej 14 dni po zastosowaniu.



Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

Chemicznych

Antyzbrylacze w nawozach

Większość nawozów ma tendencję do zbrylania się podczas przechowywania. Zbrylanie następuje w wyniku tworzenia się silnych mostków krystalicznych i sił adhezji między granulami. W zbrylaniu może brać udział kilka mechanizmów. Najważniejsze z nich to:

- reakcje chemiczne w gotowym produkcie
- rozpuszczanie i rekrytalizacja soli nawozowych na powierzchni cząstek
- siły adhezyjne i kapilarne między powierzchniami.

Zbrylanie zależy od kilku czynników:

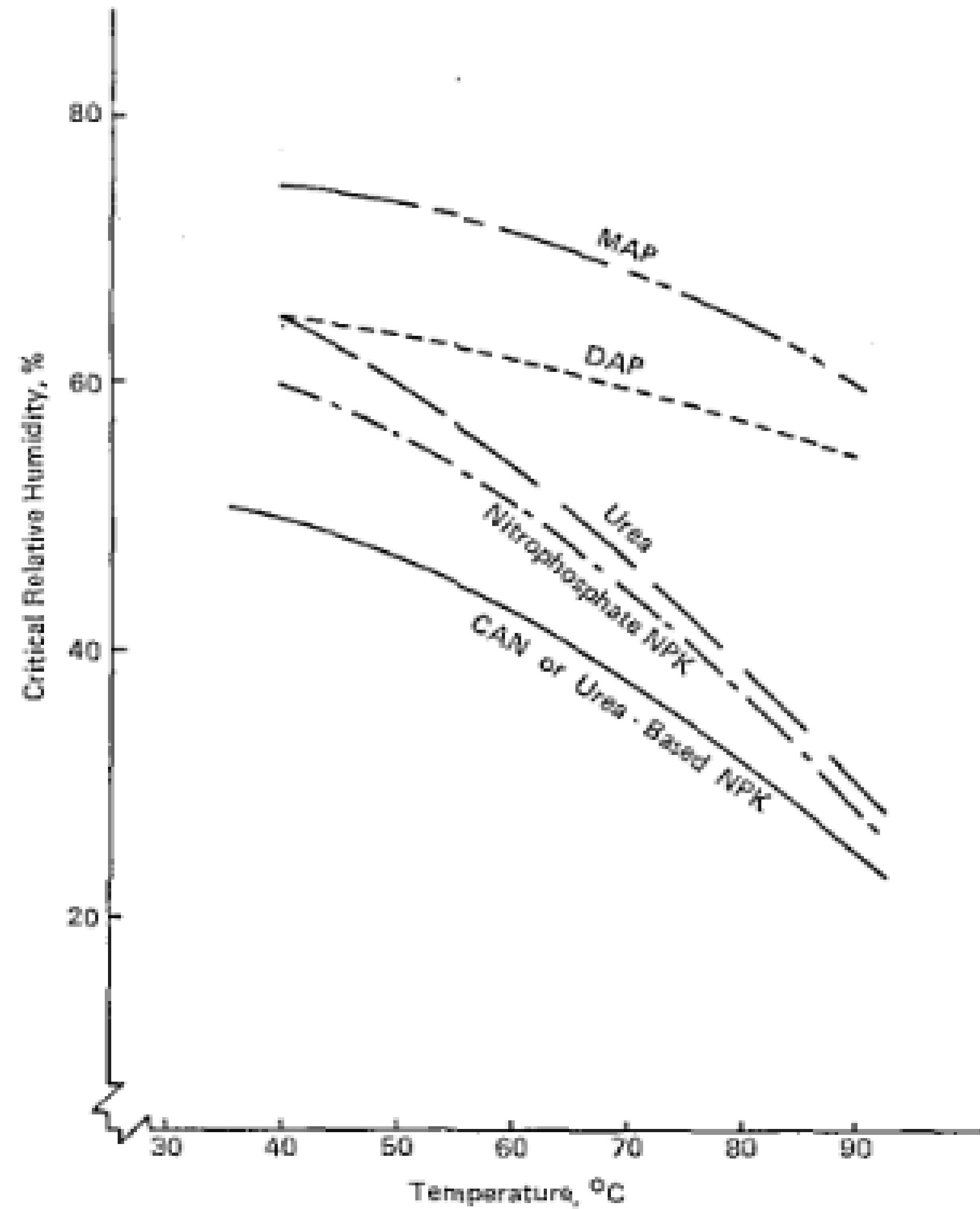
- ✓ wilgotność powietrza,
- ✓ temperatura i ciśnienie otoczenia,
- ✓ zawartość wilgoci w produkcie,
- ✓ wytrzymałość i kształt cząstek,
- ✓ skład chemiczny,
- ✓ czas przechowywania.

Powlekanie nawozów antyzbrylaczem zmniejsza szybkość wchłaniania wilgoci przez produkty granulowane.

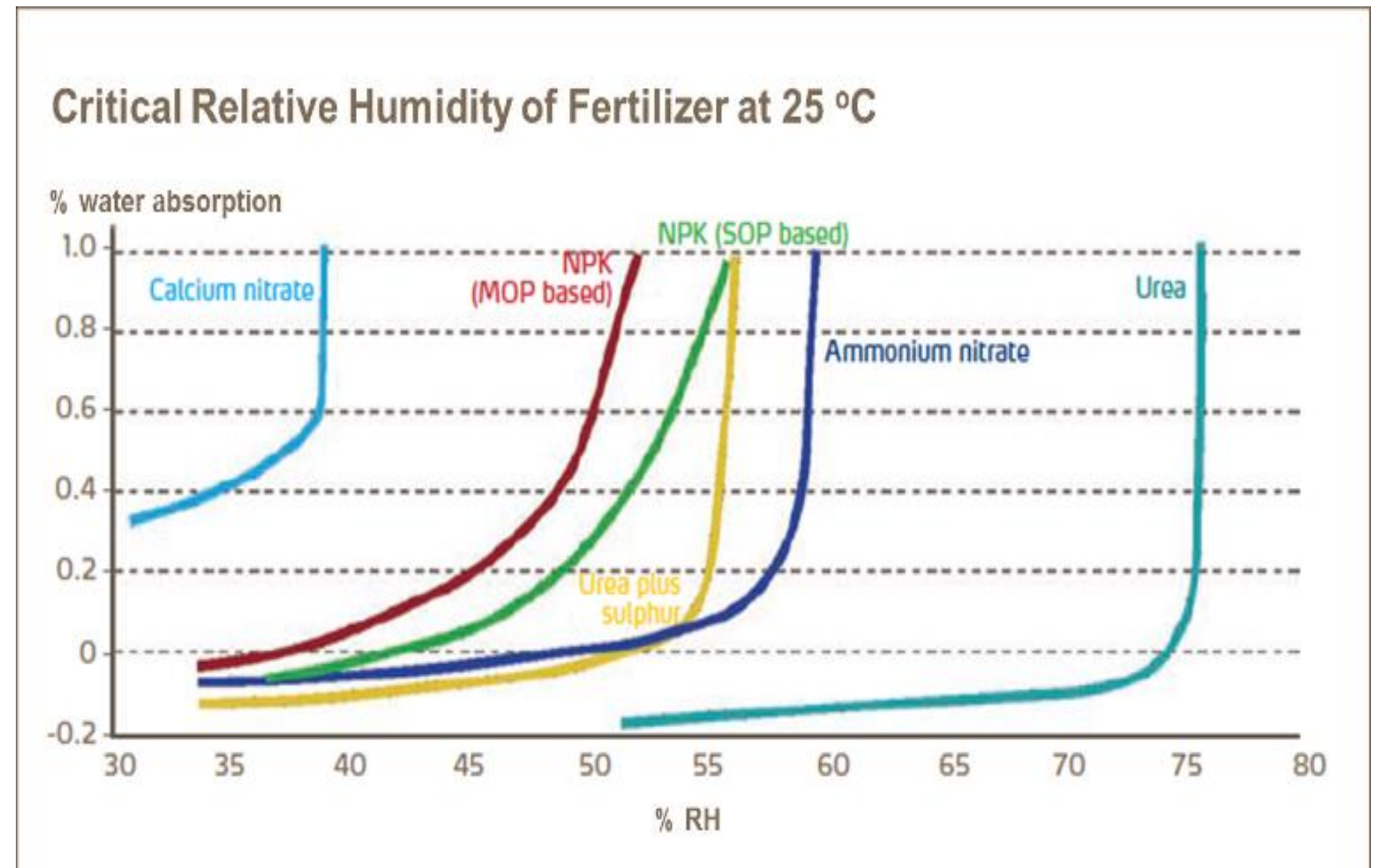
Wilgotność krytyczna mieszanin nawozów RH [%]

Nawóz	Wilgotność krytyczna w temp. 30 °C [%]
Azotan wapnia	46.7
Azotan amonu	59.4
Azotan sodu	72.4
Mocznik	72.5
Chlorek amonu	77.2
Siarczan amonu	79.2
Fosforan dwuamonowy	82.5
Chlorek potasu	84.0
Azotan potasu	90.5
Diwodorfosforan amonu	91.6
Wodorofosforan wapnia	93.6
Siarczan potasu	96.3

	Ammonium nitrate		Calcium nitrate		Ammonium sulfate		Urea
24							
62	—						
18	—	56					
58	31	69	65				
59	—	72	62	—			
68	22	71	60	73	70		
69	69	81	72	79	77	81	



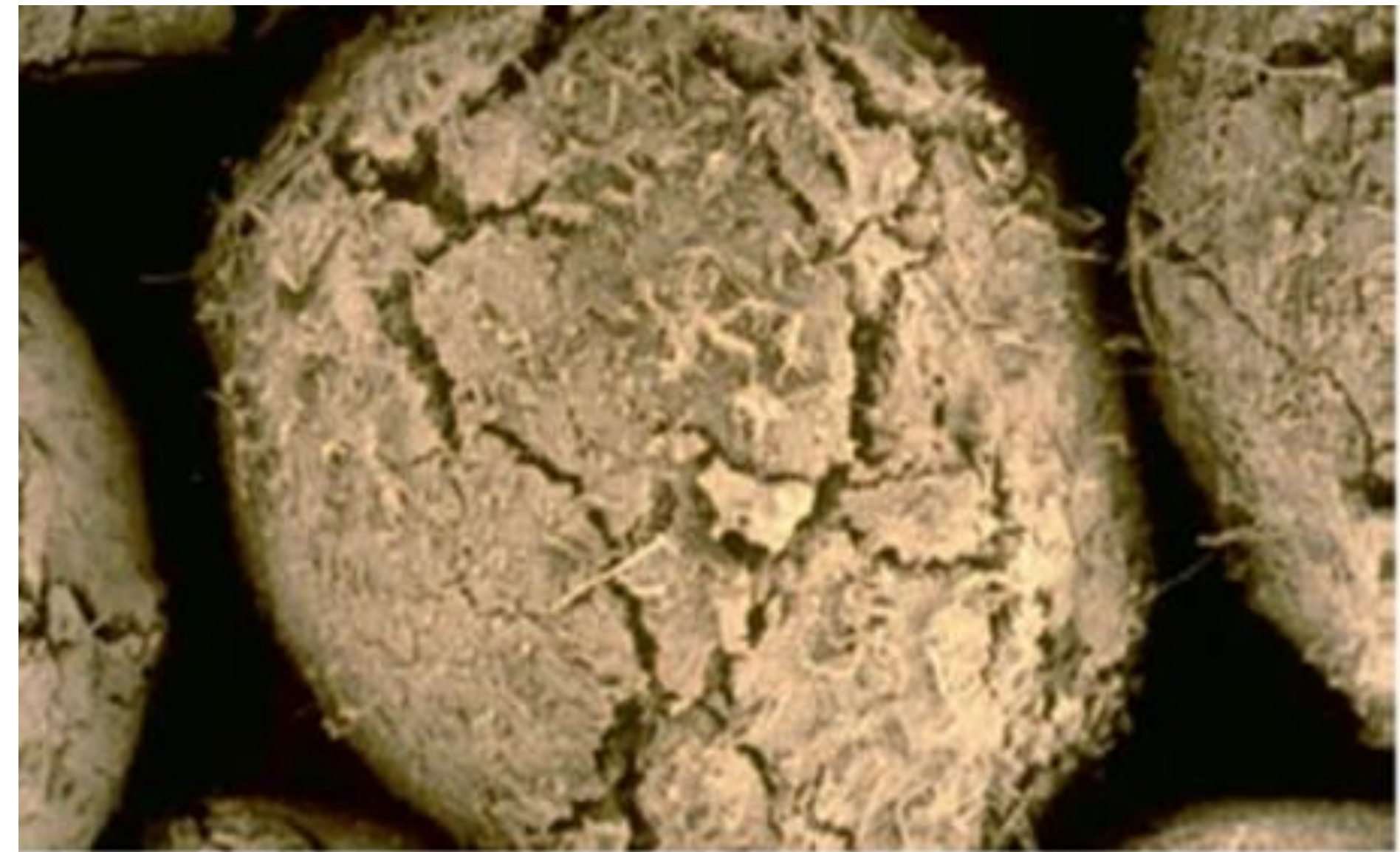
Wilgotność krytyczna nawozów RH [%]



Fertilizer Compatibility Matrix															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
AMMONIUM NITRATE															
	CALCIUM AMMONIUM NITRATE (AN + DOLOMITE/LIMESTONE)														
		CALCIUM NITRATE (FERTILIZER GRADE)													
			AMMONIUM SULPHATE NITRATE												
				POTASSIUM NITRATE/SODIUM NITRATE											
					AMMONIUM SULPHATE										
						UREA									
							ROCK PHOSPHATE								
								ACIDULATED ROCK PHOSPHATE							
									SINGLE/TRIPLE SUPER PHOSPHATE						
										MONOAMMONIUM PHOSPHATE					
											DIAMMONIUM PHOSPHATE				
												POTASSIUM PHOSPHATE			
													POTASSIUM CHLORIDE		
														POTASSIUM SULPHATE/MAGNESIUM SULPHATE (KIESERITE)	
															NPK, NP, NK (AN BASED)
															NPK, NP, NK (UREA BASED)
															LIMESTONE/DOLOMITE/CALCIUM SULPHATE
															SULPHUR (ELEMENTAL)

Compatible	Limited compatibility (chemically, physically and/or safety based)	Incompatible (chemically, physically and/or safety based)
------------	--	---





Środki powierzchniowo czynne:

- anionowe,
- kationowe,
- niejonowe
- amfoteryczne.

Jonowe środki są głównie stosowane do nawozów mineralnych. Kationowymi środkami przeciwbrylającymi są zwykle aminy tłuszczowe lub ich sole. Mogą być stosowane samodzielnie lub w połączeniu z olejami mineralnymi lub roślinnymi. Anionowymi środkami powierzchniowo-czynnymi są przede wszystkim naftalenosulfonian i alkilosulfoniany sodu.

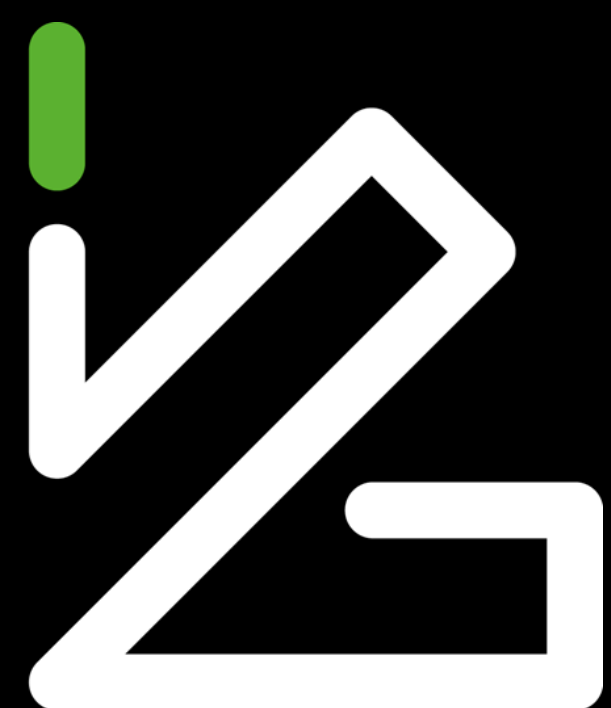
Bardzo skutecznym środkiem powierzchniowo-czynnym stosowanym do antyzbrylaczy są aminy tłuszczowe. Są one stosowane zwłaszcza do produkcji nawozów na bazie azotanu amonu. Środki zawierające aminy alifatyczne na powierzchni kryształów powodują obniżenie energii międzyfazowej na granicy kryształ – roztwór. Jeżeli obniżenie tej energii jest większe niż energia krystalizacji dochodzi do inhibitowania zarodków krystalizacji a tym samym do blokowania powierzchni kryształów. Aminy alifatyczne znajdujące się w antyzbrylaczu powodują również zmianę charakteru powierzchni nawozu z hydrofilowej na hydrofobową co skutkuje zmianą właściwości adsorpcyjnych powierzchni. Dzięki temu nawozy są mniej podatne na pochłanianie wilgoci z atmosfery, co również przeciwdziała zbrylaniu.

Najbardziej popularnymi nawozami na bazie azotanu amonu są nawozy saletrzano-amonowe, takie jak: saletra amonowa (AN, ang. Ammonium Nitrate), saletrzak (CAN, ang. Calcium Ammonium Nitrate) oraz RSM (roztwór saletrzano-mocznikowy). Ponadto w naszym kraju jest także wytwarzany saletrosiarczan amonu (ASN). Saletra amonowa wytwarzana w Polsce metodą granulacji mechanicznej – mieszarkowej zawiera 30 – 32% N a metodą granulacji wieżowej 34,5% N. Saletrzaki zawierają poniżej 28% N i jest produkowany przy wykorzystaniu obu rodzajów granulacji. Nawóz typu ASN jest natomiast wytwarzany metodą mechaniczną. Stałe nawozy saletrzane bezpośrednio po wytworzeniu mają postać mniej lub bardziej kształtnych granul a w celu zapewnienia produktom stabilności postaci fizycznej oraz innych właściwości podczas przechowywania stosuje się szereg dodatków w czasie ich wytwarzania. Są to dodatki do stopu przed granulacją, dodatki do granulatora a także dodatki na powierzchnię granul gotowego produktu.

Próbki poddaje się obciążeniu tak, aby siła nacisku wynosiła 6 kg/cm² dla każdej próbki, a następnie poddaje je 7 cyklom termicznym. Jeden cykl termiczny obejmuje utrzymywanie przez 1 godzinę próbki w temperaturze 45 °C i następnie przez 1 godzinę w temperaturze 20 °C. Po zakończeniu termostatowania otrzymane wypraski nawozu poddawane są pomiarowi siły potrzebnej do ich rozkruszenia. W celu porównania skuteczności działania antyzbrylacza (efektywność antyzbrylacza) taki test wykonany jest zarówno dla próbek nawozu niepowlekanego antyzbrylaczem, jak i dla nawozu nim powlekanego.

Identyfikacja próbki		Średnia odporność na ściskanie [N]					
Nawóz	Okres sezonowania	Antyzbrylacz					
		Brak	Amigos	Brak	JRCH Ansol	Brak	Fluidiram
Salmag	-	46,4	45,7	55,0	52,2	46,8	45,2
	po 3 dniach	48,9	46,7	62,0	63,5	45,0	46,0
	po 10 dniach	51,4	48,0	76,8	78,5	45,2	46,9
	po 30 dniach	50,1	52,0	87,9	86,3	56,7	50,5
ZAKsan	-	44,9	46,2	50,7	53,7	47,2	44,2
	po 3 dniach	49,6	44,5	66,0	64,3	46,2	43,9
	po 10 dniach	47,1	50,1	70,6	66,2	44,2	44,5
	po 30 dniach	49,9	50,2	70,8	70,4	62,9	58,8
Nawóz	Okres sezonowania	Brak	F-21D	Brak	FW5AG	Brak	NovoFlow
Salmag	-	58,8	57,4	58,8	59,6	58,0	56,9
	po 3 dniach	58,9	58,8	58,9	55,6	60,0	58,7
	po 10 dniach	78,4	64,8	78,4	59,3	71,1	59,8
	po 30 dniach	73,3	59,9	73,3	56,0	82,1	67,8
ZAKsan	-	47,0	42,9	47,0	45,4	41,1	43,3
	po 3 dniach	38,0	46,5	38,0	45,7	34,5	34,0
	po 10 dniach	58,0	55,8	58,0	54,3	42,6	46,9
	po 30 dniach	64,7	56,5	64,7	55,0	41,5	44,8

Identyfikacja próbki		Skuteczność zabezpieczenia nawozu antyzbrylaczem [%]		
Nawóz	Okres sezonowania	Amigos	Fluidiram	JRCH Ansol
Salmag	-	68,0	77,2	91,4
	po 3 dniach	87,0	53,1	100
	po 10 dniach	76,6	96,2	100
	po 30 dniach	89,0	68,33	100
ZAKsan	-	55,0	77,2	94,3
	po 3 dniach	92,0	83,7	100
	po 10 dniach	87,2	100	100
	po 30 dniach	96,8	94,3	100
Nawóz	Okres sezonowania	F-21D	FW5AG	NovoFlow
Salmag	-	97,5	92,3	97,4
	po 3 dniach	99,0	92,4	100
	po 10 dniach	69,2	77,7	100
	po 30 dniach	100	100	100
ZAKsan	-	47,1	30,3	89,9
	po 3 dniach	34,2	11,2	87,0
	po 10 dniach	89,1	52,9	98,1
	po 30 dniach	78,7	88,1	100



Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

Chemicznych

Polimery w nawozach

Produkt nawozowy UE może zawierać polimery inne niż polimerowe składniki pokarmowe. Jednak powinno się to ograniczać do przypadków, gdy funkcją polimeru jest kontrola uwalniania składników pokarmowych lub zwiększenie zdolności produktu nawozowego UE do zatrzymywania wody lub nasiąkliwości. Innowacyjne produkty zawierające takie polimery powinny być udostępniane na rynku wewnętrznym. W celu zminimalizowania zagrożenia dla zdrowia ludzi, dla bezpieczeństwa lub dla środowiska, jakie mogą stwarzać polimery inne niż polimerowe składniki pokarmowe, należy ustalić kryteria biodegradowalności tych polimerów, gwarantujące ich zdolność do rozkładu fizycznego i biologicznego. W tym celu Komisji należy zgodnie z art. 290 TFUE przekazać uprawnienia do przyjmowania aktów dotyczących określenia kryteriów konwersji węgla polimerycznego w dwutlenek węgla, oraz powiązanej metody testowej w zakresie biodegradacji. Polimery, które nie spełniają tych kryteriów, powinny być zakazane po okresie przejściowym.

Nawozy o spowolnionym uwalnianiu składników mineralnych (SRF)

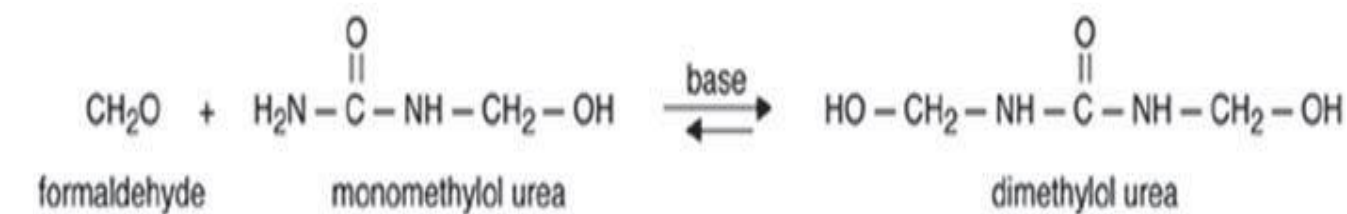
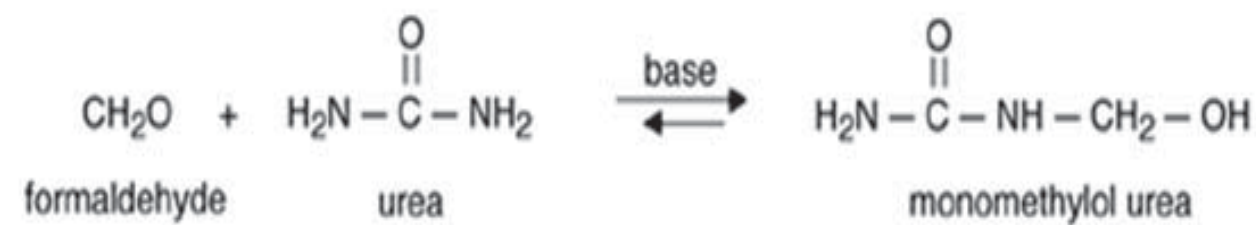
CMC 8: POLIMEROWE SKŁADNIKI POKARMOWE

1. Produkt nawozowy UE może zawierać polimery złożone wyłącznie z monomerów spełniających kryteria określone w CMC 1 pkt 1 i 2, jeżeli celem polimeryzacji jest kontrola uwalniania składników pokarmowych z co najmniej jednego monomeru.
2. Przynajmniej 60 % polimerów musi być rozpuszczalnych w fosforowym roztworze buforowym o pH 7,5 w temperaturze 100 °C.
3. Ostatecznymi produktami rozkładu mogą być jedynie amoniak (NH_3), woda i dwutlenek węgla (CO_2).
4. Polimery nie mogą zawierać więcej niż 600 ppm wolnego formaldehydu.

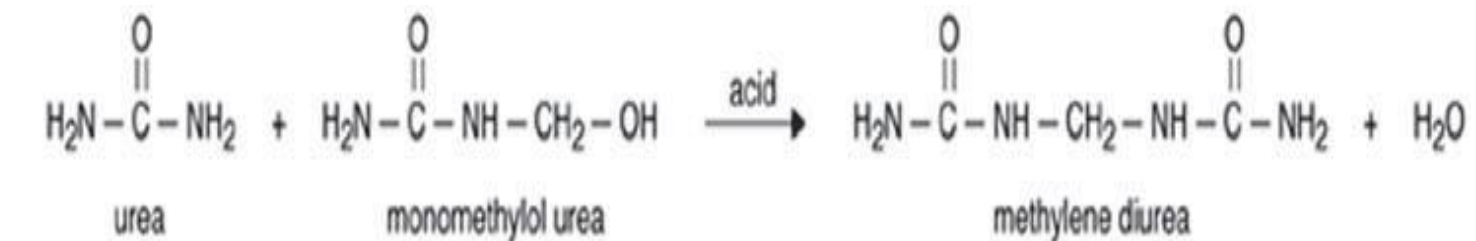
- Krotonyldenomocznik
- Izobutyldenodimocznik
- Ureaform
- Nawozy azotowy zawierający krotonyldenodimocznik lub izobutyldenomocznik lub ureaform

Nawozy mocznikowo-formaldehadowe

Istnieją dwa rodzaje metylenomocznika, monometylenolomocznik (UF) i dimetylenolomocznik (FUF), które są rozpuszczalne w wodzie. Pierwsza cząsteczka formaldehydu przyłącza się do mocznika, tworząc metylenomocznik. Jeśli obecny jest dodatkowy formaldehyd, dodatkowa cząsteczka formaldehydu przyłącza się do metylenomocznika z wytworzeniem dimetylenomocznika. Reakcje są odwracalne

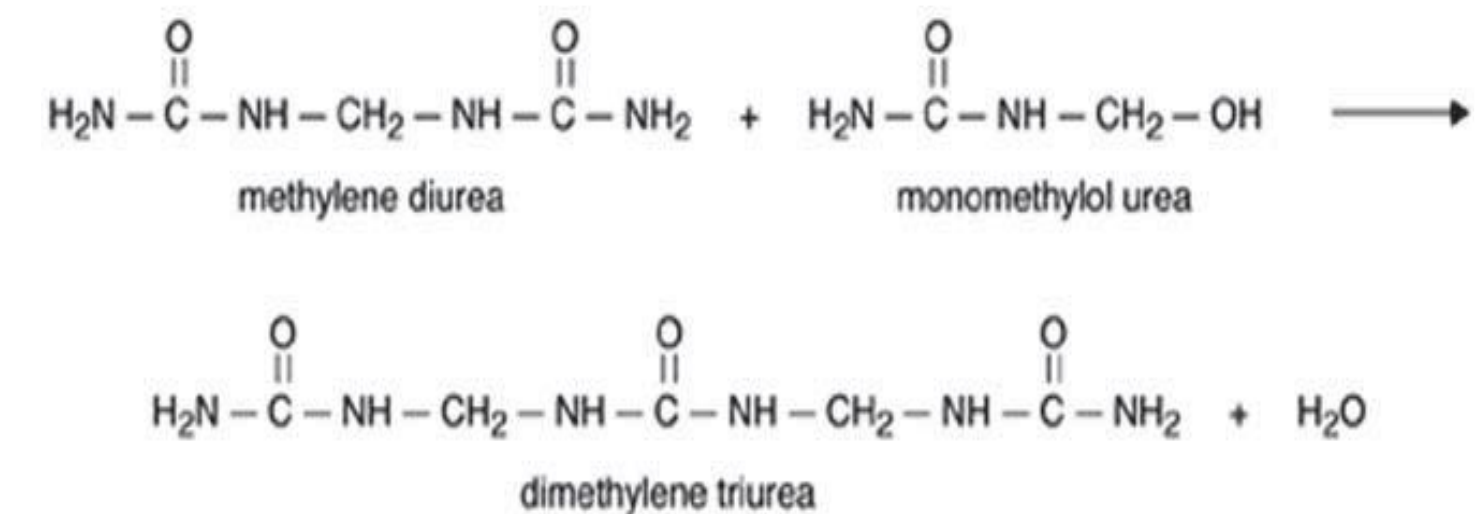


Mocznik (U) reaguje z metylenomocznikiem (UF), tworząc metyloдимocznik (MDU). W reakcji tworzy się również cząsteczka wody.

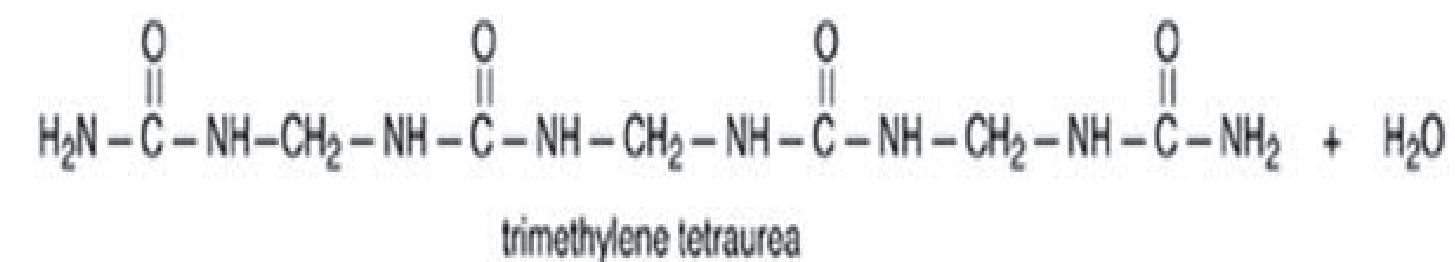
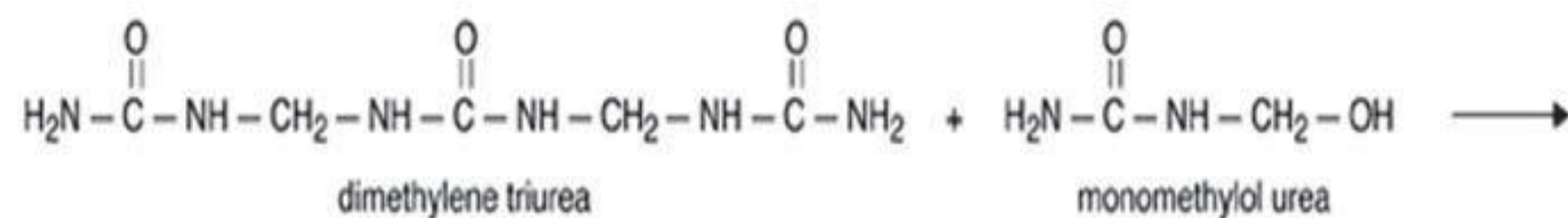


Następnie MDU reaguje z kolejną cząsteczką metylenomocznika tworząc dimetylotrimocznik (DMTU) oraz kolejną cząsteczkę wody.

DMTU reaguje z cząsteczką metylenomocznika tworząc kolejny oligomer: trimetylotetramocznik (TMTU) oraz cząsteczkę wody.



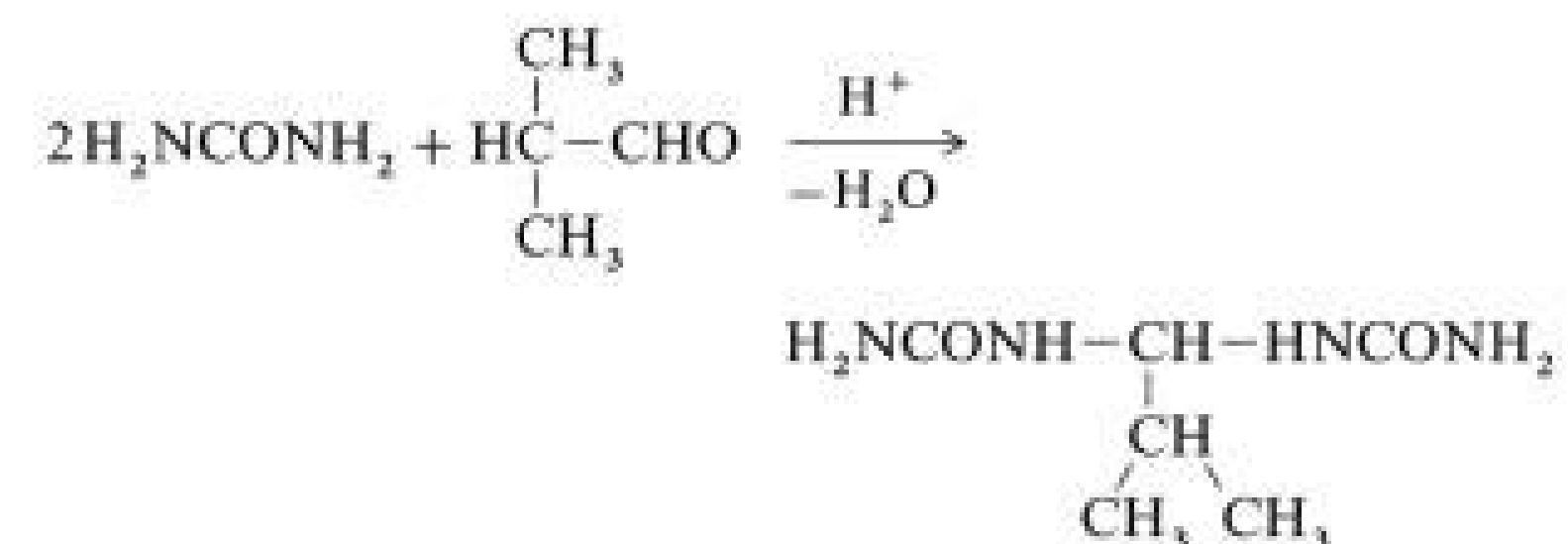
Reakcja ta biegnie do momentu całkowitego przereagowania metylenomocznika. W jej wyniku mogą tworzyć się oligomery o dłuższych łańcuchach.



Nawozy UF są przyswajane przez rośliny w wieloetapowym procesie. Ponieważ większość oligomerów UF jest albo słabo rozpuszczalnych, albo nierozpuszczalnych w wodzie, pierwszy etap asymilacji polega na wprowadzeniu materiałów do roztworu glebowego. Powszechnie przyjęte jest, że pierwszym etapem jest atak mikroorganizmów na węgiel zawarty w polimerach (Christianson i wsp., 1988). W miarę jak wiązania metylenowe są łamane, długość łańcucha polimeru ulega skróceniu i ostatecznie uwalniany jest molekularny mocznik z łańcucha polimeru (Corke i Robinson, 1966). Szybkość, z jaką to występuje, zależy od pierwotnej długości łańcucha polimeru i intensywności populacji drobnoustrojów.

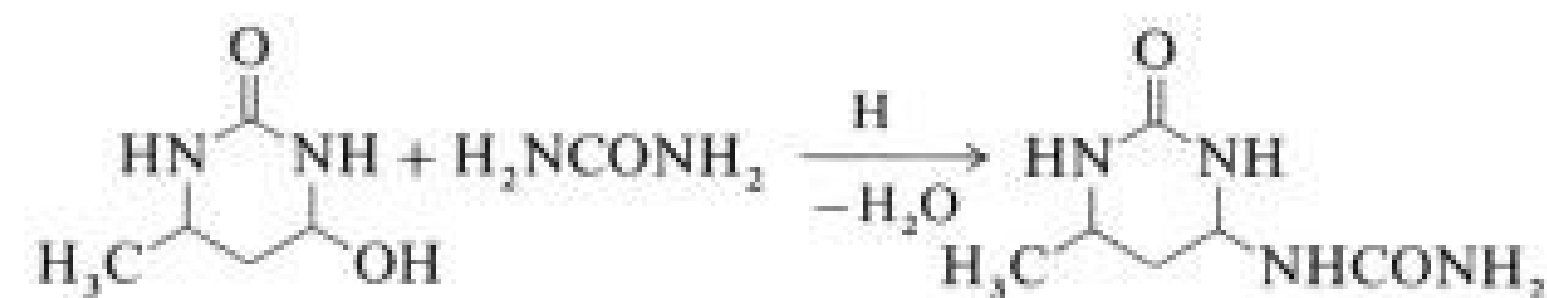
Jhans i Kaltwasser (2000) badali rozkład mikrobiologiczny produktów UF i zaobserwowali, że N został uwolniony w postaci amoniaku i mocznika, a uwolniony formaldehyd natychmiast został utleniony do mrówczanu a następnie do dwutlenku węgla. Szczep bakterii *Ralstonia paucula* całkowicie zdegradował MDU i DMTU do mocznika, amoniaku, formaldehydu i dwutlenku węgla. Rozkład oligomerów metylomocznikowych przez grzyby może następować poprzez tworzenie kwasów organicznych, co prowadzi do nieenzymatycznej degradacji oligomerów metylomocznikowych, które są niestabilne w warunkach kwasowych.

Isodur, który jest trudno rozpuszczalny w wodzie, otrzymuje się przez kondensację mocznika z aldehydem izomasłowym w stosunku molowym 2: 1 w słabo kwaśnym środowisku:



Isodur jest także nawozem azotowym o powolnym uwalnianiu, stosowanym w różnych specjalnych formulacjach nawozowych. Isodur jest wytwarzany w procesie ciągłym. Zgodnie z patentem opublikowanym przez Mitsubishi Chemical Industries, mocznik ładuje się w sposób ciągły za pomocą podajnika ślimakowego oraz wagi taśmowej i poddaje się reakcji ze stechiometryczną ilością aldehydu izomasłowego w obecności średnio stężonego kwasu siarkowego w mieszalniku. W ostatniej sekcji mieszalnika produkt reakcji neutralizuje się przez wstrzyknięcie rozcieńczonego wodnego roztworu wodorotlenku potasu. Produkt suszy się za pomocą suszarek talerzowych i przetwarza przez przesiewanie, filtrowanie i mielenie.

Crotodur jest otrzymywany albo przez kondensację mocznika z aldehydem krotonowym w obecności kwasu albo przemysłowo bardziej bezpośrednią drogą obejmującą kondensację mocznika z acetaldehydem w stosunku molowym 1: 1 w obecności kwasu.



Crotodur jest wytwarzany przemysłowo w procesie ciągłym z zastosowaniem kaskady zbiornika z mieszaniem. 70% roztwór mocznika jest traktowany aldehydem octowym w stosunku molowym 1:1 w obecności katalitycznej ilości 75% kwasu siarkowego. Egzotermiczną reakcję utrzymuje się w temperaturze 38 - 60°C przez kontrolowane chłodzenie. Początkowo pH utrzymuje się powyżej 3, a w końcowych reaktorach poniżej 2 przez dodanie kwasu siarkowego. Średni czas przebywania w kaskadzie wynosi 40 min. W ostatnim mieszalniku mieszaninę reakcyjną neutralizowano wodnym roztworem wodorotlenku potasu. Suszenie przeprowadza się w wieży natryskowej.

Crotodur stosuje się jako nawóz wolno uwalniający azot. Ten nawóz charakteryzuje się nierozpuszczalnością w wodzie i dlatego nie jest wymywany z gleby przez deszcz lub nawadnianie. Rozkłada się w wyniku hydrolizy kwasowej indukowanej przez kwasy huminowe w okresie wzrostu roślin, powodując mineralizację zawartego w nim azotu.

Nawozy o kontrolowanym uwalnianiu (otoczkowane) (CRF)

CMC 9: POLIMERY INNE NIŻ POLIMEROWE SKŁADNIKI POKARMOWE

1. Produkt nawozowy UE może zawierać polimery inne niż polimerowe składniki pokarmowe jedynie w przypadkach, gdy funkcją polimeru jest:

a) kontrolowanie przenikania wody do cząstek składników pokarmowych i tym samym uwalniania składników pokarmowych (w takim przypadku polimer zwyczajowo nazywany jest „substancją otoczkującą”);

b) zwiększenie zdolności produktu nawozowego UE do zatrzymywania wody lub zwiększenie jego zwilżalności; lub

c) wiązanie materiału w produkcie nawozowym UE należącym do PFC 4.

2. Od dnia 16 lipca 2026 r. polimery, o których mowa w pkt 1 lit. a) i b), spełniają kryteria biodegradowalności ustanowione przez akty delegowane, o których mowa w art. 42 ust. 6. W przypadku braku takich kryteriów produkt nawozowy UE wprowadzany do obrotu po tej dacie nie może zawierać takich polimerów.

Istnieje kilka odmian dostępnych materiałów do otoczkowania mocznika, takich jak: polimery, żywice, siarka i fosfogips. Z literatury znane są różne rodzaje polimerów które badano w celu otoczkowania mocznika. Są to związki takie jak kopolimery chlorku winylu i octanu winylu, poli-(octan winylu), polietylen o niskiej gęstości (LDPE), kopolimery octanu etylenowo-winyłowego, kopolimery kwasu etylenowo-akrylowego, poliuretany, poli-(L-laktyd), skrobia/kwas akrylowy, lateks/kwas akrylowy, poli-(chlorek winylidenu), parafiny i woski polietylenowe. Mocznik otoczkowany siarką (SCU) jest wytwarzany od połowy wieku.

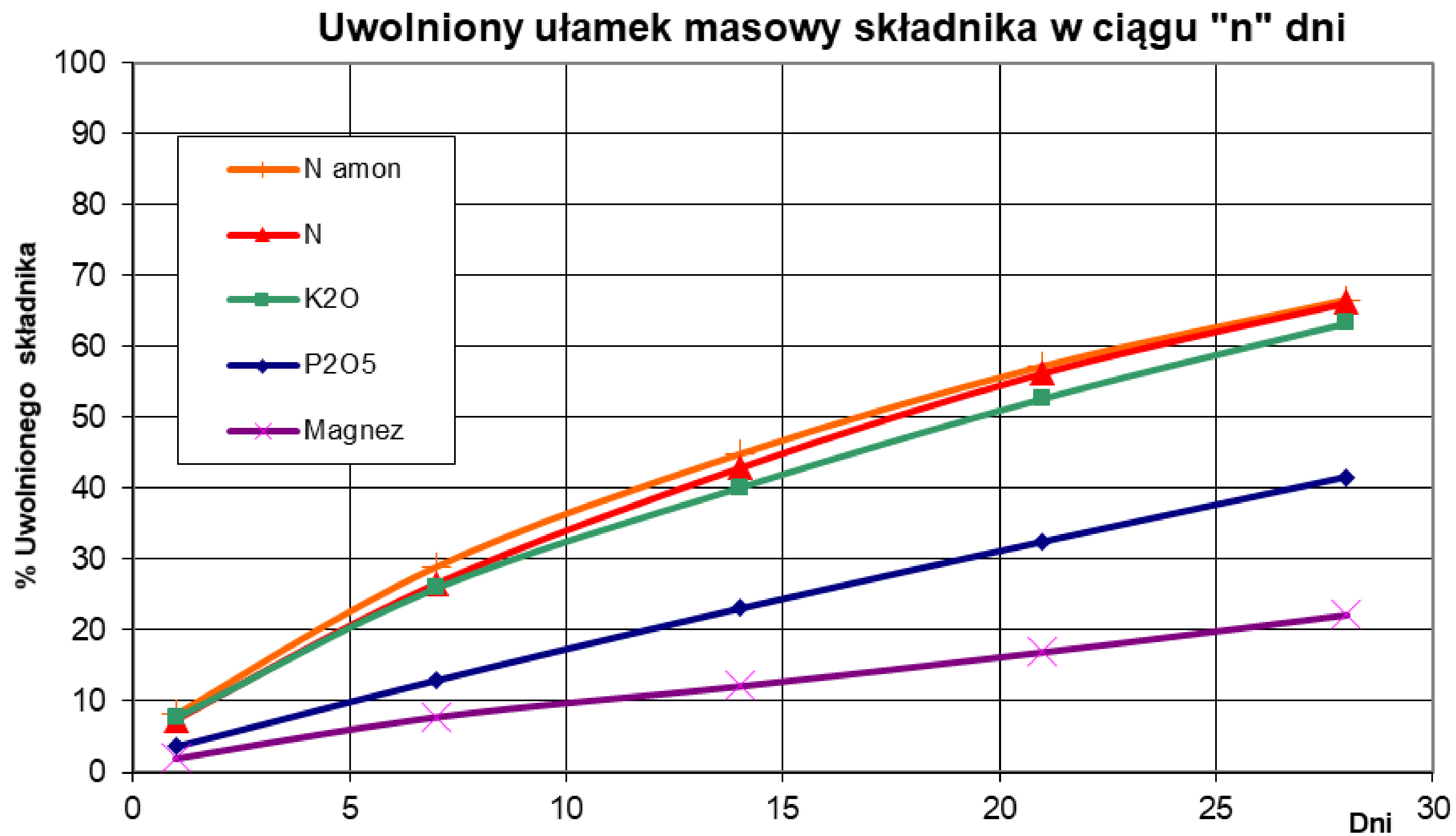
Pierwszym nawozem otoczkowanym polimerami organicznymi, który pojawił się na rynku był wyprodukowany w Kalifornii w 1967 roku nawóz Osmocote z granulami pokrytymi żywicą alkaidową. Innym przykładem nawozów z powłokami żywicowymi są Polyon, Plantacote i Multicote otoczkowane żywicami poliuretanowymi. Na ogół powłoki poliuretanowe wytwarza się w reakcji poliizocyjanianów z alkoholami wielowodorotlenowymi (poliolami) na powierzchni granul nawozu. Poliizocyjaniany reagują również z rdzeniem granul dzięki czemu nawóz odporny jest na ścieranie. Produkty tego typu nazywane są RLC (Reactive Layer Coated). Technologia RLC pozwala na otoczkowanie wielu różnych granulowanych produktów. Zapewnia ona dobrą kontrolę nad uwalnianiem składników pokarmowych poprzez różną grubość otoczki i w pewnym stopniu poprzez modyfikację jej składu.

Drugą grupą polimerów organicznych oprócz żywic, z powodzeniem używaną do wytwarzania powłok na granulach są poliolefiny. Związki takie, jak polietylen czy polipropylen charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną oraz małą przepuszczalnością dla wody.

Producent	Nazwa handlowa	Rodzaj CRF	Opis otoczki	Przykłady formulacji (NPK)
Agrium, Inc.	ESN	Mocznik otoczkowany polimerem	Elastyczna mikrocienka otoczka polimerowa	ESN (44-0-0)
Agrium, Inc.	Polyon	Otoczkowany polimerem	Ultra cienka poliuretanowa otoczka która wykorzystuje opatentowane „Reaktywne Powłoki Otoczki”	Polyon NPK (20-6-13), Polyon (41-0-0)
Agrium, Inc.	Duration	Otoczkowany polimerem	Mikro cienka polimerowa membrana	Duration (44-0-0), Duration (19-6-13)
Agrium, Inc.	XCU	Polimerowo/siarkowo otoczkowany mocznik	Mocznik otoczkowany najpierw polimerem a potem siarką z woskiem	XCU (43-0-0)
Chisso-Asahi Fertilizer Co.	Nutricote	Otoczkowany żywicą	Otoczka na bazie żywicy ze specjalnym czynnikiem chemicznego uwalniania	Nutricote (28-0-0)
Chisso-Asahi Fertilizer Co.	Meister	Otoczkowany żywicą	Granulowany mocznik otoczkowany polimerową kompozycją naturalnych produktów, żywic i dodatków	Meister (21-7-4), Meister (19-5-14)
Everris, Inc.	Osmocote	Otoczkowany żywicą	Otoczka z żywicy alkidowej wytworzonej w procesie szarżowym z olei roślinnych i żywicy	Osmocote Classic (8-16-12), Osmocote Plus (16-9-12), Osmocote Pro (17-11-10+2MgO+TE)

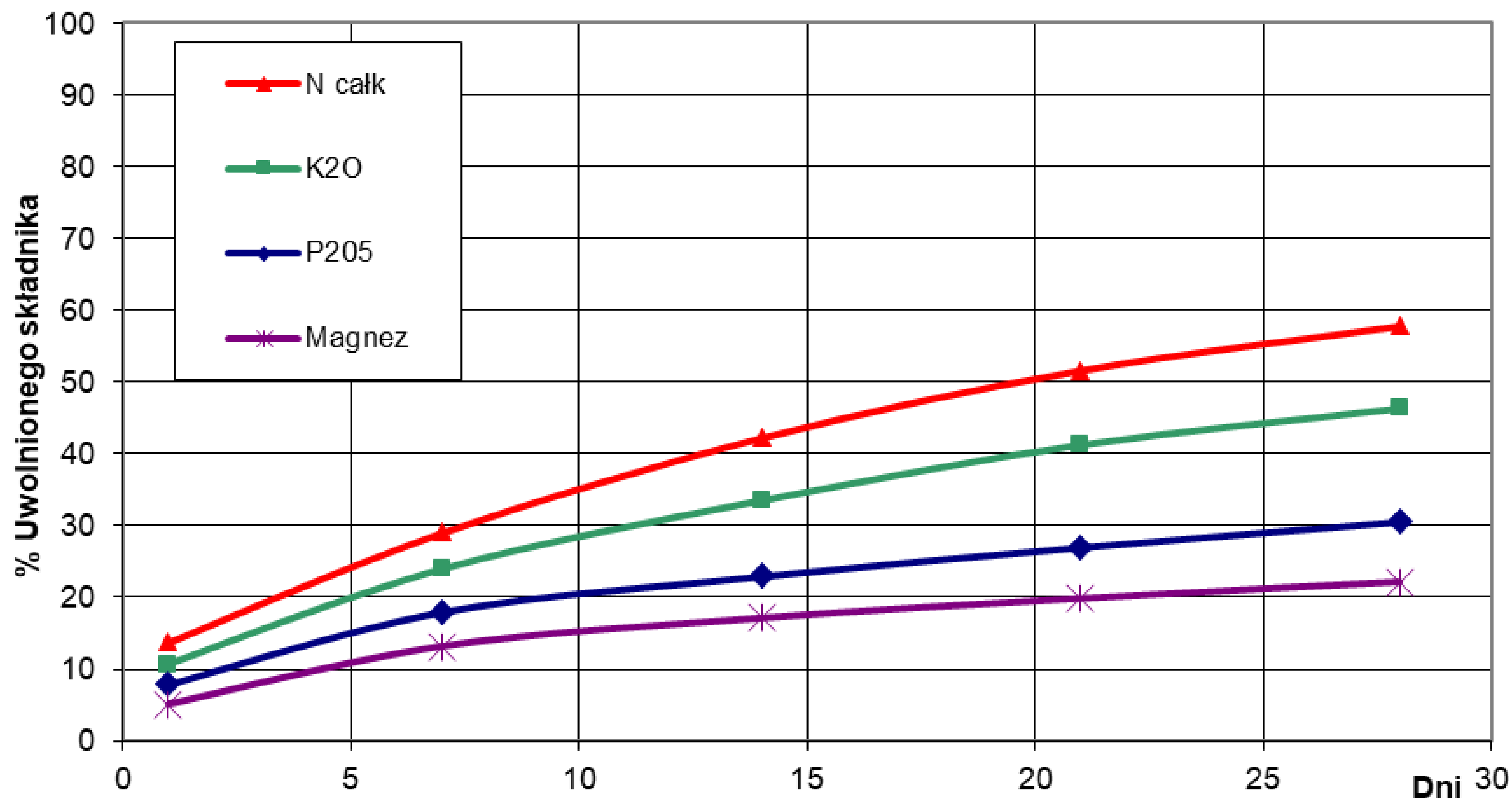
Producent	Nazwa handlowa	Rodzaj CRF	Opis otoczki	Przykłady formulacji (NPK)
Everris, Inc.	Poly-S	Mocznik otoczkowany siarką/polimerem	Mocznik otoczkowany najpierw siarką, potem polimerem	Poly-S (37-0-0)
Everris, Inc.	Agrocote	Otoczkowany siarką/polimerem i żywicą	Otoczki polimerowo-siarkowe i na bazie żywicy	Agrocote (39-0-0+11%S), Agrocote (0-0-42+14%S),
Haifa Group	Multicote	Otoczkowany żywicą	Wodnorozpuszczalne składniki odżywcze otoczkowane otoczką polimerową	Multicote Agri 4 (34-0-7), Multicote Agri 6 (22-8-13) and (34-0-7), Multicote Agri 8 (34-0-7)
J. R. Simplot	Florikote	Otoczkowany polimerem	Dwuwarstwowa technologia otoczkuje nawóz za pomocą gładkiej zewnętrznej otoczki bez pęknięć	Florikote (12-0-40), Florikote (19-6-13), Florikote (40-0-0)

Nawóz działający 3 miesiące

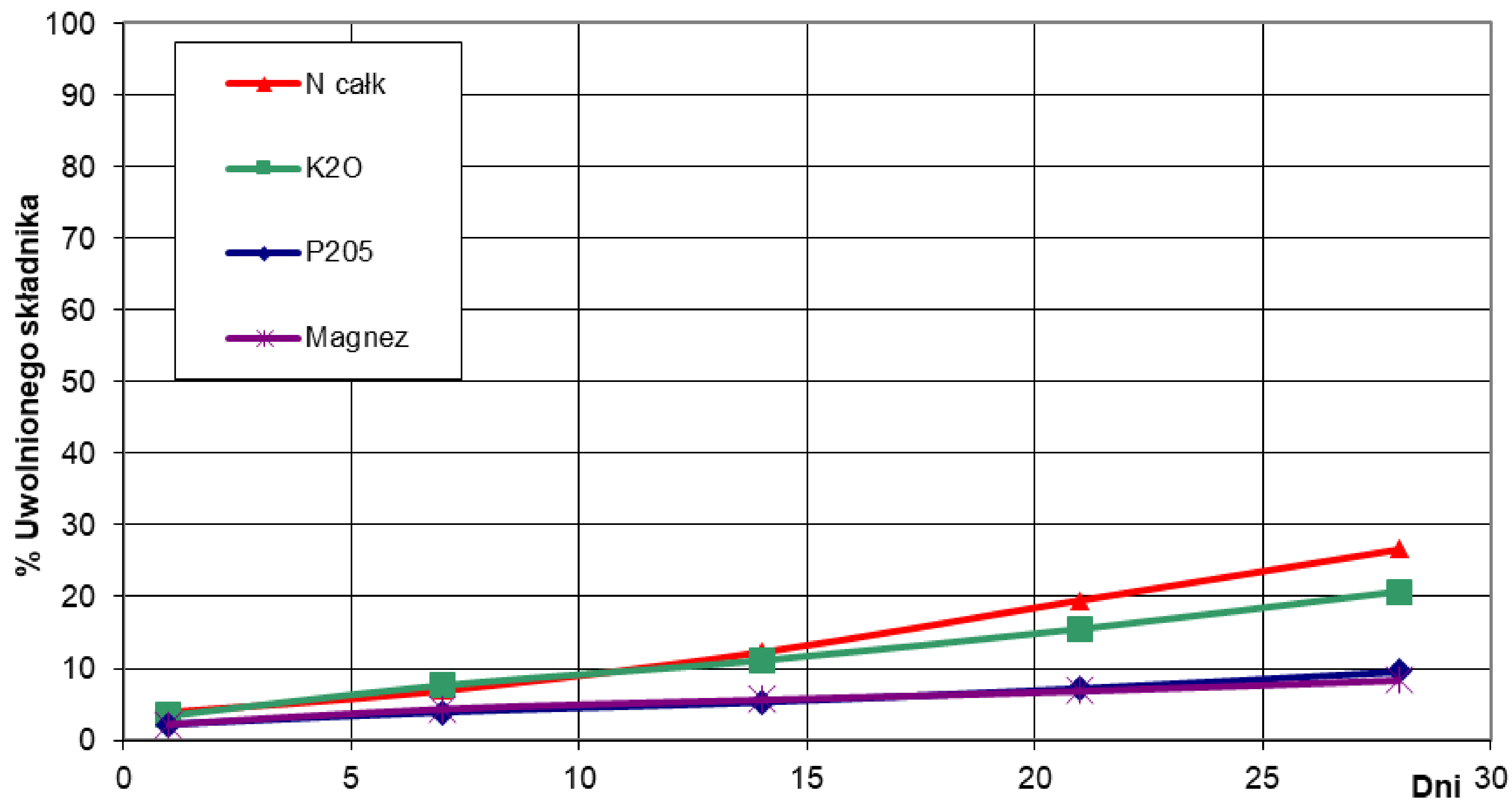


Nawóz działający 9 miesięcy

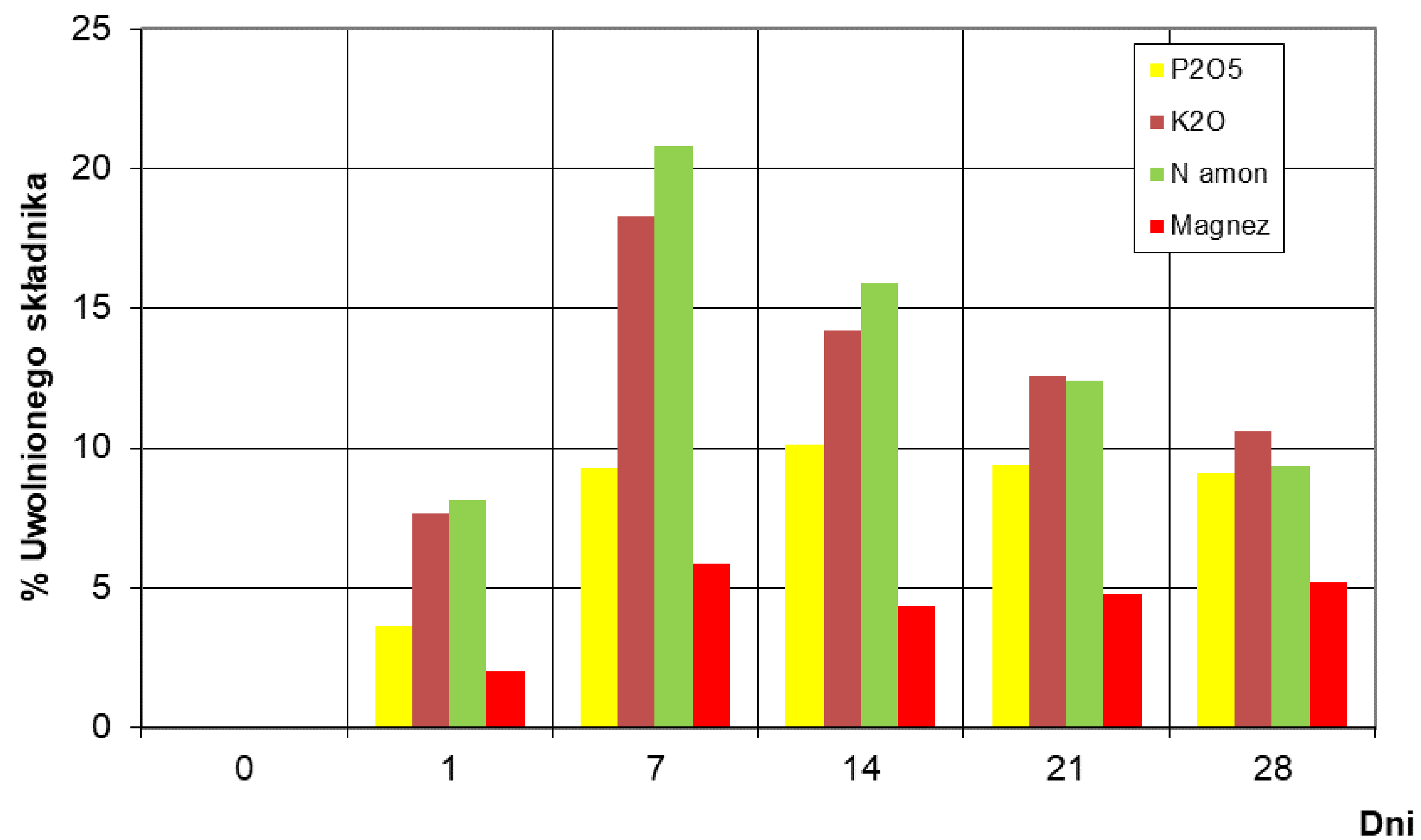
Uwolniony ułamek masowy składnika w ciągu "n" dni

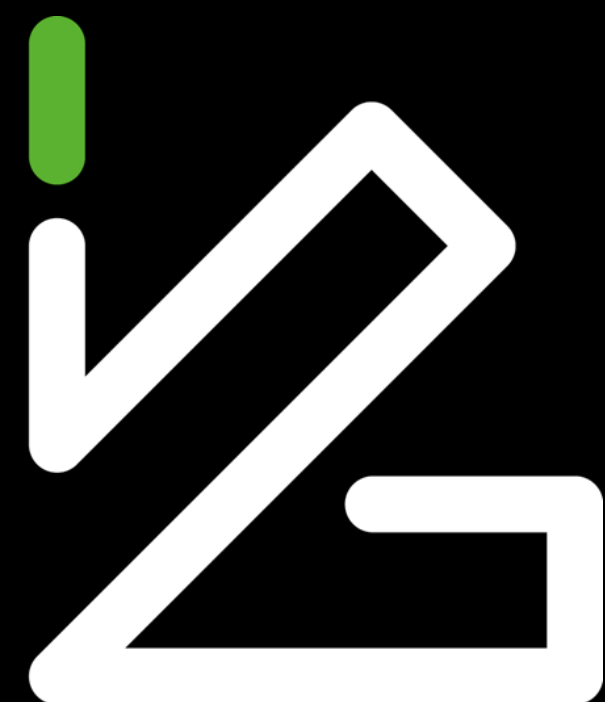


Uwolniony ułamek masy składnika w ciągu "n" dni



Nawóz działający 3 miesiące





Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

Chemicznych

Dziękuję za uwagę