



**Politechnika
Śląska**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA CHEMII ORGANICZNEJ, BIOORGANICZNEJ I BIOTECHNOLOGII

mgr inż. Przemysław Boberski

Kierunek: Chemia

Dyscyplina: Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie biodegradowalnej otoczki dla kompozycji nawozowej
charakteryzującej się kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiem
składników odżywczych**

PROMOTOR: dr hab. inż. Nikodem Kuźnik Prof. PŚ.

GLIWICE

2024

Tytuł pracy:

Opracowanie biodegradowalnej otoczki dla kompozycji nawozowej charakteryzującej się kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiem składników odżywczych

Streszczenie:

Praca doktorska koncentruje się na opracowaniu biodegradowalnej otoczki dla granulowanych nawozów, która umożliwi kontrolowane i spowolnione uwalnianie składników odżywczych. Głównym celem wykorzystywania nawozów otoczkowanych jest minimalizacja negatywnego wpływu nawożenia na środowisko oraz zwiększenie efektywności wykorzystania składników odżywczych przez rośliny poprzez zastosowanie zewnętrznej otoczki wykonanej z materiału biodegradowalnego. Taki innowacyjny produkt ma za zadanie zredukować straty składników odżywczych do środowiska oraz zwiększyć efektywność nawożenia, co jest szczególnie istotne w obliczu rosnącego zapotrzebowania na żywność, wynikającego z przewidywanego wzrostu populacji ludzkiej i zwiększenia intensywności upraw.

Przegląd literaturowy w pracy obejmuje dogłębną analizę rynku nawozów SRF (slow-release fertilizers) i CRF (controlled-release fertilizers) w Polsce, w tym omówienie głównych produktów oraz technologii produkcji nawozów otoczkowanych. Szczegółowo opisano materiały – polimery stosowane w otoczkach nawozów, zwracając uwagę na ich właściwości fizykochemiczne i biodegradowalność. W pracy uwzględniono także materiały biodegradowalne z surowców odnawialnych, takie jak celuloza i lignina, które mogą być stosowane w produkcji nawozów otoczkowanych. Dodatkowo, przedstawiono potencjał oleju konopnego jako surowca do produkcji materiałów polimerowych, podkreślając jego ekologiczne zalety i dostępność. Przegląd literatury obejmuje ponadto współczesne metody oznaczania biodegradacji według norm ISO 17556:2019 i OECD 301, co jest kluczowe dla oceny środowiskowej wpływu nowych materiałów.

W części badawczej szczegółowo opisano metody syntezy i charakterystyki materiałów użytych do otoczkowania, w tym techniki analizy chemicznej, fizycznej oraz badania zdolności biodegradacji. Przeprowadzono eksperymenty dotyczące procesu otoczkowania nawozów w bębnie laboratoryjnym, uwzględniając optymalizację parametrów procesu oraz wybór najodpowiedniejszych materiałów otoczkujących. Efektywność otoczkowanych nawozów oceniono na podstawie standardowych testów uwalniania składników odżywczych oraz testów wazonowych przeprowadzonych na roślinach kukurydzy. Wyniki badań obejmują

szczegółowe dane dotyczące tempa uwalniania składników odżywczych, ich dostępności dla roślin oraz wpływu na wzrost i rozwój roślin.

Podsumowanie części badawczej wskazuje, że opracowane materiały otoczkowe wykazują pożądane właściwości w kontekście ich biodegradowalności i efektywności w spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych. Praca wykazała, że otoczkowane nawozy są skuteczne w dostarczaniu niezbędnych składników odżywczych w spowolniony sposób, co przyczynia się do zwiększenia ich efektywności i minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko. Wyniki te mają duży potencjał do wdrożenia w praktyce przemysłowej, co mogłoby znacząco wpłynąć na rynek nawozów, zwiększając ich dostępność i ekologiczność.

Zwrócono uwagę na korzyści ekonomiczne i środowiskowe wynikające z zastosowania biodegradowalnych otoczek, a także na potrzebę dalszych badań i optymalizacji procesów produkcyjnych, aby zapewnić powszechne zastosowanie tej innowacji w rolnictwie.

Słowa kluczowe:

polimery biodegradowalne, nawozy otoczkowane, *slow release fertilizer SRF*, *controlled release fertilizer CRF*, nawozy granulowane, nawozy nieorganiczne

Thesis title:

Development of a biodegradable coating for a fertilizer composition characterized by controlled/slowed release of nutrients

Abstract:

This dissertation examines the development of a biodegradable coating for granular fertilizers, which allows the regulated and gradual release of nutrients. The principal objective of employing coated fertilizers is to mitigate the detrimental effects of fertilization on the environment and to enhance the efficacy of the use of nutrients by plants through the utilization of an outer coatings comprising biodegradable material. The product is intended to reduce the loss of nutrients to the environment and increase the efficiency of fertilization, which is of particular importance in view of the projected growth of the human population and the consequent increase in the demand for food.

This work presents an in-depth analysis of the SRF (slow-release fertilizers) and CRF (controlled-release fertilizers) fertilizer market in Poland, including a discussion of the main

manufacturers and the production technology of coated fertilizers. The polymers utilized in the fabrication of fertilizer envelopes were meticulously delineated, with particular emphasis on their physicochemical attributes and biodegradability. Furthermore, biodegradable materials derived from renewable resources, such as cellulose and lignin, which can be used in the manufacture of coated fertilizers, are also included. Moreover, the potential of hemp oil as a raw material for polymeric materials is presented, with particular emphasis on its ecological advantages and availability. Furthermore, the literature review encompasses the determination of biodegradation according to the ISO 17556:2019 and OECD 301 standards, which is of paramount importance for the assessment of the environmental impact of novel materials.

The research section of the paper provides a comprehensive account of the methods employed for the synthesis and characterization of the materials utilized for coating. This includes an exposition of the techniques deployed for chemical and physical analysis, as well as the testing of their biodegradability. Experiments were conducted in a laboratory setting to examine the process of coating within a drum, with the objective of optimizing process parameters and identifying the most effective encapsulating materials. The efficiency of the coated fertilizers was assessed through the utilization of standard nutrient release tests and pot tests conducted on maize plants. The findings of the study include comprehensive data on nutrient release, the availability to plants, and the impact on plant growth and development.

A summary of the experimental section of the study indicates that the developed encapsulated materials display favorable characteristics regarding biodegradability and efficiency in controlled nutrient release. The findings demonstrate that coated fertilizers are effective in delivering essential nutrients in a regulated manner, which contributes to improving their efficiency and minimizing adverse environmental impacts. These results have the potential to be implemented in industrial practice, which could significantly impact the fertilizer market by making it more accessible and environmentally friendly.

The economic and environmental benefits of using biodegradable envelopes were highlighted, as well as the necessity for further research and optimization of production processes to ensure the widespread adoption of this innovation in agriculture.

Keywords:

biodegradable polymers, coated fertilizers, SRF slow-release fertilizer, CRF controlled-release fertilizer, granulated fertilizers, inorganic fertilizers

Spis treści

Wykaz skrótów i symboli.....	7
Wprowadzenie i cel pracy	8
1. Część literaturowa.....	10
1.1 Przegląd rynku światowego oraz oferta nawozów typu SRF/CRF na rynku krajowym	10
1.2 Nawozy otoczkowane – metody wytwarzania	15
1.3 Nawozy otoczkowane – polimeryczne materiały otoczkujące	19
1.4 Materiały biodegradowalne z surowców odnawialnych stosowane w nawozach o spowolnionym uwalnianiu	22
1.5 Celuloza.....	28
1.5.1 Zastosowanie celulozy do otrzymywania nawozów otoczkowanych	34
1.6 Lignina.....	40
1.6.1 Zastosowanie ligniny do otrzymywania nawozów otoczkowanych	45
1.7 Olej konopny – oleje schnące	51
1.7.1 Zastosowanie oleju konopnego do otrzymywania materiałów polimerowych	54
1.8 Biodegradacja i metody oznaczania biodegradacji.....	55
1.8.1 Oznaczanie biodegradacji według normy ISO 17556:2019	62
1.8.2 Oznaczanie biodegradacji według wytycznych OECD 301	63
2 Część badawcza.....	65
2.1 Metody.....	65
2.1.1 Synteza materiałów	65
2.1.2 Charakterystyka materiałów	70
2.1.3 Badania biodegradacji	73
2.1.4 Otoczkowanie nawozów granulowanych w bębnie laboratoryjnym	75
2.1.5 Testy efektywności nawozów.....	77
2.1.5.1 Standardowy wodny test na uwalnianie składników odżywczych	77
2.2 Omówienie wyników	79
2.2.1 Synteza i charakterystyka materiałów.....	79
2.2.2 Biodegradacja	121
2.2.3 Otoczkowanie nawozów granulowanych.....	126
2.2.4 Mikroskopia cyfrowa	147
2.2.5 Testy wazonowe	149
2.3 Podsumowanie przeprowadzonych badań.....	155
3 Wdrożenie wyników działalności naukowej	157
4 Podsumowanie.....	161
Literatura.....	165

Wykaz skrótów i symboli

BBCH – Skala wykorzystywana w państwach UE do identyfikacji faz wzrostu roślin uprawnych

BZT – Biologiczne zapotrzebowanie na tlen

CA – Octan celulozy

CAB – Octanomaślan celulozy

CAGR – Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

CAP – Octanoftalan celulozy

CRF – Nawóz o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych

CTAB – Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy

DCT – Technologia podwójnego otoczkowania

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

DMSO – Dimetylosulfotlenek

DS – Stopień podstawienia

DSC – Skaningowa kalorymetria różnicowa

EC – Etyloceluloza

FT-IR – Spektroskopia fourierowska w podczerwieni

GPC – Chromatografii żelowa

ISO – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna

KE – Komisja Europejska

Mn – Liczbowo średnia masa molowa

Mw – Wagowo średnia masa molowa

NPK – Wieloskładnikowy nawóz mineralny, który zawiera trzy podstawowe składniki pokarmowe: azot (N), fosfor (P) i potas (K)

OECD – Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju

PAN – Poli(1-akrylonitryl)

PEG 200 – Glikol polietylenowy oksyetylenowany 200 merami tlenku etylenu

PHB – Poli(3-hydroksymaślan)

PLA – Poli(kwas mlekowy)

RPM – Obroty na minutę

SRF – Nawóz o spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych

TG – Termograwimetria

THF – Tetrahydrofuran

UE – Unia Europejska

Wprowadzenie i cel pracy

Według raportu Strategy& z 2022 roku, przewiduje się, że do 2050 roku liczba ludności na świecie wzrośnie do około 9,6 miliarda, co oznacza 20 % wzrost w porównaniu do obecnej populacji. Zwiększenie liczby ludności spowoduje również wzrost zapotrzebowania na żywność [1]. Zintensyfikowanie upraw rolnych i zwiększenie plonów są tematem wielu badań naukowych, a także opracowań specjalistycznych. Jednym ze sposobów zwiększenia plonów jest stosowanie nawożenia. Tutaj jednak pojawiają się problemy środowiskowe m.in. zanieczyszczanie gleby, wód powierzchniowych i podziemnych, a także problemy natury technicznej, takie jak efektywne wykorzystanie składników odżywczych dostarczanych w nawozach. Jednym z rozwiązań są nawozy o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych. Dzięki zastosowaniu dodatkowej warstwy na powierzchni nawozu granulowanego, możliwe jest dostosowanie tempa uwalniania makro- i mikroelementów do ich zapotrzebowania przez rośliny. Nawozy otoczkowane z powodzeniem znajdują zastosowanie zarówno w rolnictwie wielkohektarowym, jednakże ich wysoka cena najczęściej powoduje, że głównie wykorzystywane są w hodowlach specjalistycznych, np. w ogrodnictwie. Na chwilę obecną nawozy otoczkowane występują w ofercie wielu dystrybutorów, jednakże żaden z krajowych producentów nie ma ich w swoim portfolio produktowym. W ostatnich latach przed producentami nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych postawione zostały dodatkowe uwarunkowania prawne, które wymuszają potrzebę opracowania nawozów w oparciu o materiały biodegradowalne. Podstawą prawną do opracowania innowacyjnych produktów jest nowe rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003. Zawarto w nim informacje, że produkt nawozowy powinien zawierać wyłącznie materiały biodegradowalne, nieprowadzące do akumulacji tworzyw polimerowych w środowisku. Rozporządzenie to w obecnym brzmieniu przewiduje, że dobrane kryteria pozwolą na obiektywną ocenę materiałów, spełniających 3 warunki:

„a) dany polimer poprzez procesy fizycznego i biologicznego rozkładu w naturalnych warunkach glebowych i w środowisku wodnym ma ostatecznie ulegać rozkładowi wyłącznie do dwutlenku węgla, biomasy i wody,

b) co najmniej 90 % węgla organicznego danego polimeru na ulegać biodegradacji do w/w produktów w ciągu maksymalnie 48 miesięcy od zakończenia okresu uwalniania składników pokarmowych,

c) stosowane polimery nie prowadzą do akumulacji tworzyw sztucznych w środowisku.”[2]

W związku z powyższym prace dotyczące opracowania biodegradowalnej otoczki dla nawozów granulowanych zostały zintensyfikowane przez wiele jednostek naukowych. Opracowanie tego typu materiału, który byłby kompatybilny z nawozem, nietoksyczny dla roślin, a także powodował, że składniki odżywcze uwalniane będą do środowiska w sposób kontrolowany, stanowi podstawę rozważań w niniejszej pracy doktorskiej.

1. Część literaturowa

1.1 Przegląd rynku światowego oraz oferta nawozów typu SRF/CRF na rynku krajowym

Przeprowadzono rozeznanie w dostępności nawozów o opóźnionym/kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych na polskim rynku, uwzględniając głównych producentów nawozów SRF/CRF. Na podstawie dostępnych informacji sporządzono zestawienie produktów i firm zajmujących się produkcją nawozów o spowolnionym uwalnianiu. W wielu przypadkach szczegółowe informacje dotyczące składu powłoki i dokładnych efektów działania tych nawozów są ograniczone. Nawozy te są powszechnie używane w uprawach amatorskich, do pielęgnacji trawników, w ogrodnictwie i szkółkarstwie. W większości sytuacji firmy nie ujawniają informacji o ewentualnych patentach związanych z produkcją tych nawozów, co umożliwia utrzymanie tajemnicy przemysłowej dotyczącej procesu ich wytwarzania.

Wśród czołowych światowych producentów wyróżniają się ICL Speciality Fertilizers, Haifa Chemicals, Compo Expert, Yara Poland Sp. z o.o., Barenbrug i Plantacote. Wyraźnie zauważalny jest brak producentów polskich. Opracowanie odpowiedniego materiału mogłoby przyczynić się do poszerzenia portfolio produktowego, a co za tym idzie, obecności na rodzimym rynku firm takich jak Grupa Azoty czy Anwil. Poniżej przedstawione zostały krótkie opisy oraz oferty producentów, których produkty są dostępne.

a) ICL Specjalty Fertilizers to izraelski gigant chemiczny, który dostarcza nawozy na trzy główne rynki ogrodnicze w Polsce. Pierwszy z nich obejmuje producentów roślin ozdobnych, takich jak szkółkarze czy producenci roślin doniczkowych i rabatowych. Flagowymi produktami są otoczkowane nawozy, takie jak Osmocote i Ficote. Kolejny rynek to producenci warzyw, owoców i rolnicy, dla których firma ICL proponuje nawozy Agromaster, Agroblen i Agrocote. Trzeci obszar ogrodniczy to trawiaste obiekty sportowe oraz firmy zajmujące się pielęgnacją terenów zieleni miejskiej. W tym segmencie producent oferuje nawozy Sierrablen i Sportsmaster CRF. Producent nie podaje składu materiału otoczki.

Nawozy Osmocote (ICL) to rodzina nawozów otoczkowanych, opartych na azotanie(V) amonu, z kontrolowanym uwalnianiem składników odżywczych, przeznaczonych do roślin ozdobnych. Są one pokrywane biodegradowalną naturalną żywicą i produkowane w technologii DCT (Dual Coating Technology), czyli podwójnego otoczkowania granulek, składającego się z otoczki wewnętrznej z biodegradowalnej naturalnej żywicy oraz zewnętrznej z utwardzonych olejów roślinnych. Nawozy Osmocote® przeszły ewolucję przez

4 generacje, obejmujące dodawanie makroelementów (NPK) do żywiczej otoczki, wprowadzenie mikroelementów, umożliwiające różnicowaną dynamikę uwalniania składników pokarmowych, aż po ostatnią generację z technologią DCT. Zawierają one substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 11-17 %, P_2O_5 7-11 %, K_2O 10-18 %, MgO 1,5-2 % oraz mikroelementy B 0,01-0,03 %, Cu 0,03-0,05 %, Mn 0,03-0,06 %, Mo 0,01-0,02 %, Zn 0,015 % i Fe 0,25-0,45 %, z czego EDTA wynosi 0,08 %. Produkty specjalistyczne są w cenach od 200 do 400 zł za 25 kg.

Ficote® to otoczkowany nawóz NPK na bazie azotanu amonu, zawierający substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 17 %, P_2O_5 9 %, K_2O 11 %, MgO 2 %, Fe 0,22 %, Mn 0,03 %, B 0,01 %, Cu 0,025 %, Mo 0,010 i Zn 0,008 %. Cena produktu mieści się w przedziale od 200 do 300 zł za 25 kg.

Agromaster®, nawóz dedykowany pod owoce, warzywa i uprawy rolnicze, to nawóz NPK na bazie azotanu amonu i mocznika, wykorzystujący technologię otoczkowania E-Max. To oznacza, że azot w formie mocznikowej jest zamknięty w polimerowej otoczce, umożliwiając stopniowe i powolne uwalnianie się pod wpływem temperatury i wilgoci. Zawiera substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 10-19 %, P_2O_5 5 %, K_2O 19-23 %, MgO 4-6 %, CaO 4 %, a także ewentualnie SO_3 w zakresie od 17 do 29 %. Produkty specjalistyczne kosztują od 80 do 200 zł za 25 kg.

Agroblen® to otoczkowany nawóz NPK na bazie azotanu amonu i mocznika, oferujący różne proporcje form azotowych. Zawiera substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 15-20 %, P_2O_5 8-11 %, K_2O 10-16 %, MgO 2-5 %, CaO 4 % oraz ewentualnie SO_3 w ilości 25 %. Cena produktu wynosi około 180 zł za 25 kg.

Agrocote® to azot w formie mocznikowej zamknięty w polimerowej otoczce, wykorzystujący technologię otoczki żywicowej E-Max.

Sierrablen® i Sportsmaster CRF®, nawozy dedykowane uprawom terenów zielonych i obiektów sportowych, to nawozy NPK na bazie azotanu amonu i mocznika, z dodatkiem mikroelementów. Sierrablen® zawiera substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 28 %, P_2O_5 5 %, K_2O 5 %, a także zawiera dodatkowo Fe w ilości 0,5 %. Natomiast Sportsmaster CRF® zawiera N (całkowity) w zakresie od 13 do 26 %, P_2O_5 od 5 do 19 %, K_2O od 5 do 20 %, MgO 2 %, SO_3 16 %, Fe od 0,15 do 0,5 %, Mn od 0,05 do 0,5 %, Cu od 0,01 do 0,05 % i Zn w ilości 0,008 %. Cena produktów mieści się w przedziale od 150 do 200 zł za 25 kg [3].

b) Haifa Chemicals oferuje swoje nawozy na główne rynki ogrodniczo-rolnicze w Polsce. Dostarcza nawozy otoczkowane o kontrolowanym uwalnianiu (CRF) przeznaczone dla szkółek roślin ozdobnych oraz dedykowane rolnictwu, ogrodnictwu, uprawom, polom golfowym, boiskom sportowym i trawnikom domowym. Nawozy te są oparte na azotanie amonu i moczniku lub samym moczniku. Każda granulka jest pokryta warstwą żywicy polimerowej, składającą się z kilku cienkich warstw. Grubość tej powłoki wpływa na czas działania nawozu. Na polskim rynku dostępne są nawozy otoczkowane, takie jak Multicote® (nawóz NPK) czy CoteN® (mocznik), a także nawozy częściowo otoczkowane (60-80 % granulek otoczkowanych), takie jak Multigro® (Multicote Agri) i Multigreen® (Multicote turf). Producent nie podaje składu materiału otoczki.

Multicote®, nawóz dostępny w kilku wariantach, oferuje różne tempo uwalniania składników odżywczych, obejmujące okresy 4, 6, 8, 12 i 16 miesięcy. Wersje nawozów NPK z mikroelementami Multicote® zawierają substancje odżywcze w zakresie: N (całkowity) 14-17 %, P₂O₅ 7-14 %, K₂O 11-20 %, MgO 1,5-2 %, a także mikroelementy, takie jak B 0,02-0,03 %, Cu 0,03-0,05 %, Mn 0,04-0,07 %, Mo 0,006-0,009 %, Zn 0,04-0,07 % i Fe 0,3-0,45 %. Cena tych produktów mieści się w przedziale 200-300 zł za 25 kg.

CoteN® to otoczkowany mocznik z zawartością azotu wynoszącą 42 lub 43 %. Cena tego nawozu oscyluje w granicach 80-100 zł za 25 kg. Dostępna jest również wersja NPK MyCoteN MIX®, która zawiera 63 % azotu otoczkowanego, przy czym pozostałe substancje odżywcze są szybko przyswajalne. Skład tego nawozu obejmuje: N (całkowity) 10 %, P₂O₅ 10 %, K₂O 20 %, MgO 4 %, CaO 2,7, S 29,6 %. Cena produktów waha się między 80 a 100 zł za 25 kg.

Multigro® (Multicote Agri) to mieszanka otoczkowanych i nieotoczkowanych granulek, zapewniająca zarówno działanie startowe, jak i ciągły, zrównoważony wzrost podczas całego okresu uprawy. Multigro® zawiera substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 11-31 %, P₂O₅ 0-22 %, K₂O 9-27 %, MgO 3-4 %, a także mikroelementy, takie jak B 0,15 %. Cena produktów mieści się w przedziale 100-200 zł za 25 kg.

Multigreen® (Multicote turf) jest dedykowany do pielęgnacji trawników, pól golfowych i boisk sportowych, gdzie azot jest częściowo otoczkowany, przy udziale granulek otoczkowanych wynoszącym 25-50 %. Dostępne są różne rodzaje tego nawozu o zróżnicowanym składzie [4].

c) Compo Expert prezentuje produkty Basacote Plus®, będące nowoczesnymi nawozami NPK, opartymi na azotanie amonu. To seria nawozów otoczkowanych, wykorzystujących

ulepszoną otoczkę z elastycznych wosków o zróżnicowanym okresie działania. W zależności od typu, nawozy Basacote Plus® uwalniają składniki odżywcze w okresach 3-4, 5-6, 8-9 lub 10 - 12 miesięcy. Przeznaczone są do tworzenia substratów dla upraw prowadzonych w doniczkach, pojemnikach. Są szczególnie polecane do startowego nawożenia drzewek i krzewów podczas sadzenia. Zawartość niezbędnych makro- i mikrośladników obejmuje: N (całkowity) 15-16 %, P₂O₅ 8 %, K₂O 12 %, MgO 2 %, S 5 %, B 0,02 %, Cu 0,05 %, Mn 0,06 %, Mo 0,015 %, Zn 0,02 % i Fe 0,4 %. Cena tych produktów mieści się w zakresie 300-400 zł za 25 kg. Producent nie podaje składu materiału otoczki [5].

d) Yara Poland Sp. z o.o. proponuje linie produktów Hydrocote® (NutriCote), czyli wieloskładnikowe nawozy NPK oparte na azotanie amonu, charakteryzujące się kontrolowanym uwalnianiem składników pokarmowych. Nawozy Hydrocote® są używane do przygotowywania podłoża typu „cote” w uprawie młodych roślin, zwłaszcza w produkcji szkółkarskiej w kontenerach oraz w produkcji ozdobnych roślin doniczkowych i rabatowych. Zawierają one makro- i mikrośladniki w proporcjach: N (całkowity) 18, 13 %, P₂O₅ 6, 13 %, K₂O 8, 13 %, MgO 2 %, B 0,03 %, Cu 0,05 %, Mn 0,06 %, Mo 0,02 %, Zn 0,15 % i Fe 0,2 %. Koszt tych produktów mieści się w przedziale 150-200 zł za 10 kg. Producent nie podaje składu materiału otoczki [6].

e) Plantacote, firma z Belgii, proponuje otoczkowany nawóz NPK oparty na azotanie amonu. Uwalnia on składniki odżywcze w okresach 2, 4, 6, 8, 12 i 16 miesięcy, zawierając substancje odżywcze w ilości: N (całkowity) 10-19 %, P₂O₅ 6-25 %, K₂O 6-19 %, MgO 2 % i mikroelementy B 0,02-0,04 %, Cu 0,02-0,05 %, Mn 0,07-0,22 %, Mo 0,01-0,02 %, Zn 0,005 - 0,03 % i Fe 0,04-0,15 %, w tym EDTA 0,02 %. Cena tych specjalistycznych produktów mieści się w przedziale 350-450 zł za 25 kg. Producent nie podaje składu materiału otoczki [7].

Żadna z wymienionych firm nie udziela informacji o biodegradowalności swoich wyrobów. To prawdopodobnie wynika z faktu, że nie są one zobligowane do certyfikacji biodegradowalności, co może skutkować brakiem przeprowadzonych badań w tym zakresie oraz brakiem określenia stopnia biodegradowalności. Dodatkowo, brak szczegółowych informacji dotyczących składu materiału użytego do otoczki, a także brak ujawnienia metody jego nanoszenia, może wynikać z chęci zachowania know-how firmy.

Istnieje więc widoczna potrzeba wprowadzenia biodegradowalnych produktów, przede wszystkim celem ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. Dla polskich producentów brak tego typu nawozów na rynku stwarza atrakcyjne możliwości. Wdrażanie

biodegradowalnych produktów przez rodzimych producentów nawozów może przyczynić się do zrównoważonego rozwoju sektora rolniczego w Polsce. To także zachęta do prowadzenia badań i inwestowania w nowoczesne, ekologiczne technologie, co może przyczynić się do wzrostu konkurencyjności polskich firm na rynku międzynarodowym.

1.2 Nawozy otoczkowane – metody wytwarzania

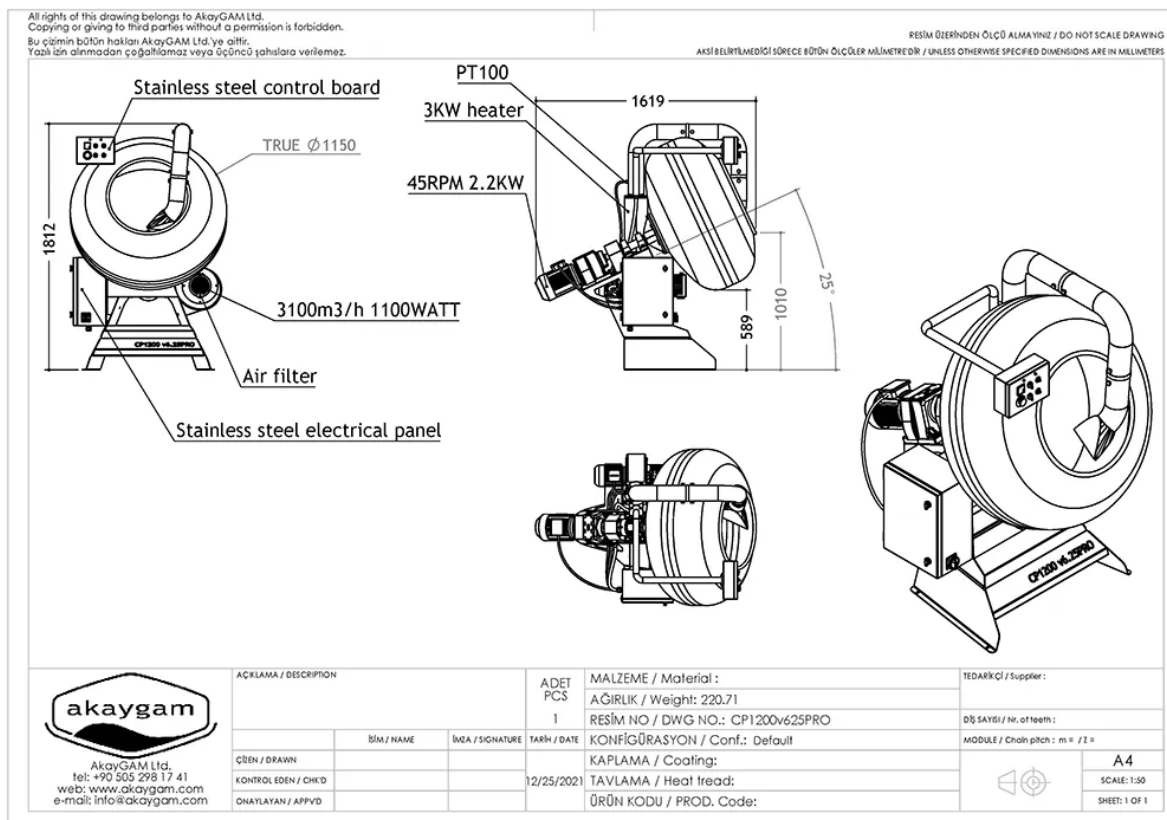
W dziedzinie otoczkowania granulowanych nawozów obserwuje się nieustanny rozwój, który obejmuje różne metody i technologie. Wybór konkretnego podejścia do otoczkowania zależy od rodzaju nawozu oraz zamierzonych rezultatów. Znane są różnorodne techniki, takie jak natryskowa, immersyjna, czy metoda odwróconych faz, a każda z nich ma swoje unikalne cechy i zastosowania. Przykładowo technika natryskowa polega na aplikacji otoczki poprzez rozpylenie cienkiej warstwy substancji pokrywającej na powierzchni granulek nawozu. Jest to skuteczna metoda, szczególnie przy stosowaniu różnorodnych substancji otaczających. Proces immersyjny polega na zanurzeniu granulek nawozu w roztworze substancji otaczającej, co powoduje równomierne pokrycie nawozu warstwą ochronną. Jest to metoda stosunkowo prosta i efektywna, zwłaszcza przy pracy na większą skalę. Metoda odwróconych faz to proces, w którym substancje otaczające tworzą fizyczną barierę wskutek kontaktu z substancją będącą czynnikiem wytrącającym (np. woda dla acetonowych roztworów celulozy). W praktyce operacje otoczkowania są często przeprowadzane za pomocą wyspecjalizowanych urządzeń, takich jak granulatory obrotowe, talerzowe, pancoatery czy reaktory fluidalne. Granulatory obrotowe i talerzowe pozwalają na równomierne pokrycie granulek, natomiast pancoatery i reaktory fluidalne są skonstruowane specjalnie do nanoszenia otoczek, co pozwala na uzyskanie precyzyjnych efektów. Stan wiedzy na temat otoczkowania nawozów jest dynamiczny, a innowacje w tej dziedzinie mają istotny wpływ na rozwój sektora nawozowego. Badania i rozwój w tej branży nadal trwają, co może przyczynić się do dalszego doskonalenia procesów otoczkowania i poprawy właściwości nawozów [8][9][10][11].

Do produkcji nawozów otoczkowanych powszechnie stosowane są poziome granulatory obrotowe. W tych urządzeniach piec jest ustawiony pod pewnym kątem, co umożliwi naturalny przepływ granulek w dół. Proces rozpoczyna się, gdy nawóz jest podawany od góry na początku pieca, gdzie zostaje początkowo podgrzany, a następnie pokryty roztworem substancji otaczającej. W obracającym się z stałą szybkością piecu dochodzi do równomiernego rozprowadzenia roztworu otaczającego lub zawiesiny, jednocześnie odparowując rozpuszczalnik i tworząc otoczkę na powierzchni granulek nawozu. W kolejnej sekcji pieca nawóz jest suszony, a na końcu trafia na taśmę, skąd jest dystrybuowany do odpowiednich opakowań. Chociaż ta metoda jest skuteczna, to piece obrotowe zajmują dużo przestrzeni, a ich operacje wymagają znacznego zużycia energii. Dodatkowo, odparowywany rozpuszczalnik w trakcie procesu dostaje się bezpośrednio do otoczenia, co ma negatywny

wpływ zarówno na środowisko, jak i zdrowie operatorów pracujących przy tych operacjach [12][13].

Inną metodą uzyskiwania nawozów otoczkowanych jest wykorzystanie talerzy granulacyjnych obracających się wokół osi. W tym przypadku otoczki tworzą się w procesie granulacji nawozu poprzez bezpośrednie dodanie materiału otaczającego na talerz granulacyjny, zazwyczaj w postaci roztworu (w przypadku polimerów) lub ciekłych substancji (stopione woski). Zaletą tej metody jest możliwość uzyskania otoczek w ramach tej samej linii produkcyjnej co granulki nawozowe. Jednak główną wadą są duże straty materiału użytego do otaczania. Nierównomierny rozmiar granul, przekłada się na niską jednorodność otrzymanych otoczek. Dodatkowo, modyfikacja parametrów otoczki za pomocą parametrów procesu granulacji stanowi wyzwanie. Istnieje również problem z przedostawaniem się odparowywanych rozpuszczalników do otoczenia [14][15].

Otoczki mogą być wytwarzane również za pomocą specjalnie skonstruowanych urządzeń, zwanych pancoaterami. Te bębnowe urządzenia wyposażone są w komorę do obtaczania, zamocowaną na wolnoobrotowym mieszadle. Wewnątrz komory znajdują się dysze do rozpylania roztworu otaczającego bezpośrednio na granule nawozu. Kąt ustawienia bębna waha się między 10° a 30° w stosunku do powierzchni podłoża. Proces obtaczania przeprowadza się przy stałych obrotach bębna, zazwyczaj około 30 obrotów na minutę. Komora bębna jest nagrzewana, najczęściej za pomocą nadmuchu gorącego powietrza, chociaż istnieją również rozwiązania oparte na grzaniu elektrycznym. Ta metoda umożliwia okresowe tworzenie otoczek, zapewniając jednorodność otoczek z materiałów, które mogą być podawane w postaci rozpuszczonej lub stopionej.



Rysunek 1 Rysunek techniczny pancoatera firmy AkayGAM Ltd. źródło: <https://akaygam.com/coating-pan.html> dostęp 29.01.2024

W urządzeniu typu pancoater, najpierw umieszcza się nawóz, który jest przedtem wstępnie podgrzewany, a następnie stopniowo wprowadza się roztwór z substancją tworzącą powłokę lub stopiony materiał. W wyniku procesu podgrzewania dochodzi do odparowania rozpuszczalnika, co skutkuje utworzeniem warstwy polimerowej na powierzchni nawozu. Dla materiałów stopionych obniża się temperaturę układu. Otrzymany nawóz pokryty polimerem podlega końcowej obróbce termicznej w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika i wody. Wadą tej technologii jest bezsprzecznie fakt, że odparowany rozpuszczalnik jest emitowany do otoczenia, stanowiąc potencjalne zagrożenie dla środowiska i zdrowia operatora. Dodatkowo, istotnym mankamentem jest brak możliwości prowadzenia procesu w sposób ciągły, ponieważ wymaga to ładowania określonej ilości nawozu, a następnie rozładowania już pokrytego otoczką nawozu. W metodzie tej istotnym aspektem jest prowadzenie procesu w taki sposób by straty materiału były jak najmniejsze, a okresowa porcja produkowanego nawozu jak największa [16][17].

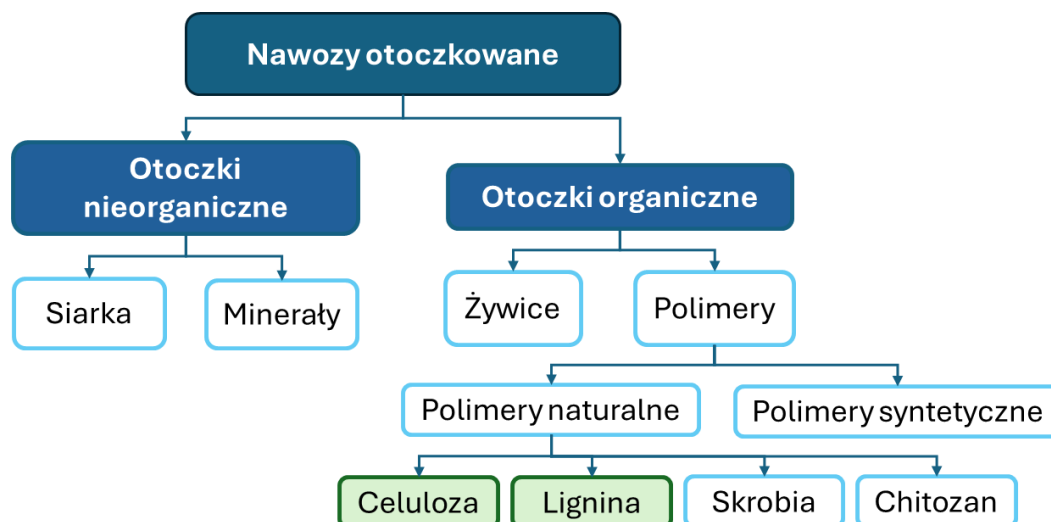
Kolejną metodą wytwarzania nawozów otoczkowanych jest pokrywanie granulek nawozu w złożu fluidalnym. Procedura ta odbywa się w hermetycznym urządzeniu, do którego

stale dostarczany jest strumień podgrzanego powietrza (lub innego gazu), powodujący fluidyzację granulek nawozu. W trakcie przepływu gorącego powietrza ziarna nawozu są podgrzewane. Następnie, przy użyciu specjalnych dysz, наносzony jest roztwór zawierający substancję otoczkującą. Temperatura jest starannie kontrolowana, aby umożliwić odparowywanie rozpuszczalnika, nie wpływając jednocześnie na skład chemiczny granul nawozu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, nawóz jest suszony w dolnej części urządzenia. Dzięki odpowiedniemu doborowi parametrów otoczkowania, możliwe jest ciągłe lub półciągłe dodawanie substratu i odbieranie gotowego produktu. Hermetyzacja urządzenia zapobiega ucieczce odparowywanego rozpuszczalnika do otoczenia, co umożliwia jego ewentualny odzysk. Praca w złożu fluidalnym gwarantuje wysoką jednorodność otoczek, a minimalne zużycie substancji otoczkującej stanowi dodatkową zaletę. Istnieje także wariant tej technologii, zwany metodą bezroztworową, w której stosuje się materiał powlekający o odpowiednich właściwościach plastycznych. W tej wersji niezbędne jest użycie materiału termoplastycznego, termoutwardzalnego lub o określonej temperaturze zeszklenia, który jest dostarczany do komory złoża fluidalnego nawozu mineralnego w postaci stałej i razem z strumieniem powietrza, jest wprowadzany do urządzenia. W wyniku podgrzewania do określonej, bezpiecznej dla stabilności nawozu temperatury, materiał ulega rozmięknieniu, co powoduje, że lepkie drobinki otaczają granule nieorganiczne. Różnice w właściwościach fizykochemicznych między otoczkowanymi a nieotoczkowanymi ziarnami umożliwiają ciągłe usuwanie otoczonych ziaren. Schłodzony i rozdrobniony materiał otoczkujący może być ponownie wykorzystany w procesie otoczkowania [18][19][20][9].

Istnieje różnorodność technik wytwarzania nawozów otoczkowanych, z każdą z nich związane są jednak pewne wyzwania dotyczące efektywności, jednorodności i wpływu na środowisko. Optymalny wybór metody zależy od wielu czynników, w tym specyfiki nawozu, kosztów produkcji i zrównoważonego podejścia do ochrony środowiska. Wprowadzenie innowacyjnych, bardziej ekologicznych technologii może przynieść korzyści dla sektora rolniczego, zarówno pod względem efektywności, jak i zgodności z zasadami zrównoważonego rozwoju.

1.3 Nawozy otoczkowane – polimeryczne materiały otoczkujące

Nawozy granulowane, ze względu na swoją fizyczną formę, wytrzymałość i odporność mechaniczną, stanowią doskonały materiał do otoczkowania. Nawozy otoczkowane można podzielić biorąc pod uwagę rodzaj materiału otoczki: organiczne i nieorganiczne. Schemat podziału materiałów otoczkujących przedstawiono na Rysunek 2.



Rysunek 2 Podział materiałów wykorzystywanych jako otoczki nawozów granulowanych

Otoczkę organiczną stanowić mogą żywice, materiały wykazujące zdolność do przechodzenia w stan szklisty lub polimery termoplastyczne, termo-, chemo- lub światłoutwardzalne. W przypadku otoczek nieorganicznych wyróżnić należy otoczki siarkowe oraz te na bazie naturalnie występujących minerałów.

W niniejszej pracy, głównym kryterium wyboru materiałów była biodegradowalność. Wynika to z rosnącej potrzeby zwracania uwagi na zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Wskutek dotychczasowej gospodarki tworzywami sztucznymi stan środowiska jest alarmujący, co wpływa na poszukiwanie rozwiązań mających na celu ograniczenie kumulacji plastiku w glebie. W przypadku gospodarki nawozowej oczekuje się, że nie tylko opakowania, w których przechowywany jest nawóz, będą przyjazne środowisku, ale również sam nawóz będzie stanowił element całkowicie biodegradowalny, nie pozostawiający po sobie śladu po upływie określonego czasu. W świetle nowego unijnego Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiającego przepisy dotyczące rynku produktów nawozowych Unii Europejskiej wymagany jest, by do lipca 2024 roku wszystkie elementy nawozu oraz jego opakowania wykonane były z substancji biodegradowalnych. Do tej pory nie określono jednoznacznie metod, które pozwoliłyby na

charakterystykę tych substancji pod kątem ich zdolności do biodegradacji. W nowej dyrektywie określono, że materiały, z których wytworzono otoczki, powinny degradować w 90 % (w przeliczeniu na węgiel organiczny) w czasie 48 miesięcy od momentu uwolnienia całej substancji aktywnej z nawozu [2].

Początkowo nawozy otoczkowane, charakteryzujące się spowolnionym uwalnianiem substancji odżywczych, były produkowane z zastosowaniem siarki. Ten wybór wynikał między innymi z faktu, że siarka jest składnikiem odżywczym roślin. Proces uzyskiwania otoczek siarkowych polegał na bezpośrednim natrysku mieszanki, tworzącej otoczkę, na granulę nawozu. Siarka była wcześniej topiona z substancjami pomocniczymi, a następnie natryskiwana na ziarno, tworząc gotowy produkt po schłodzeniu. Otoczki uwalniały substancje odżywcze przez mikropory i pęknięcia w materiale siarkowym. Aby zapobiec niekontrolowanemu uwalnianiu substancji odżywczych, siarkę uplastyczniano woskami. Niemniej jednak otoczki siarkowe miały istotną wadę, ponieważ degradacja otoczki prowadziła do powstania kwasu siarkowego, co zakwaszało glebę [21][22][23].

Inną, obecnie niestosowaną praktyką było wykorzystanie materiału barierowego opartego na żywicy mocznikowo-formaldehydowej, który był bezpośrednio наносzony na granule mocznika. Proces ten polegał na natryskiwaniu formaldehydu wraz z katalizatorem na ziarno, gdzie reakcja zachodziła z dostępnym powierzchniowo mocznikiem, tworząc cienki film żywicy na powierzchni granuli. Metoda ta została oficjalnie wycofana ze względu na szkodliwe właściwości formaldehydu [24].

Współcześnie powszechnie stosowane są nawozy otoczkowane poliuretanami, w których otoczka tworzy się na powierzchni granul nawozowych. Proces ten obejmuje oddzielne natryskiwanie dwóch składników, które reagując ze sobą, tworzą warstwę filmu na ziarnie. Pierwszy składnik zawiera diizocyjanian, podczas gdy drugi składnik to polioliol (najczęściej mieszanina dioli, trioli, katalizatorów i związków powierzchniowo-czynnych). Niestety otoczki poliuretanowe mają pewną istotną wadę – do ich produkcji używa się toksycznych izocyjanianów, których ilość w gotowym produkcie może wynosić nawet do 5 % masy. Ten sposób produkcji nie ogranicza się jedynie do otoczek poliuretanowych – na przykład w patencie WO2011146026A2 opisano metodę uzyskiwania otoczek z kompozycji żywicy alkidowej, żywicy aminowej, oleju rycynowego i butanolu, które reagują ze sobą bezpośrednio na ziarnach nawozu. Niestety, pomimo licznych korzyści, otoczki z polimerów

pochodzenia ropopochodnego zazwyczaj nie są biodegradowalne, co prowadzi do ich akumulacji w glebie z potencjalnie szkodliwymi skutkami [25][26].

Polietylen i polipropylen są polimerami syntetycznymi otrzymywanymi z ropy naftowej. Nie pochodzą one zatem ze źródeł odnawialnych, co w pewien sposób limituje ich użycie. Otoczki wykonane z polietylenu i polipropylenu charakteryzowały się wysoką odpornością mechaniczną oraz wysoką dla wody barierowością. Wykazano, że ich zastosowanie pozwala na ograniczenie uwalniania azotu (tempo uwalniania ściśle zależy od grubości otrzymanej warstwy). Problemem dla obu substancji okazała się ich żywotność, mianowicie otoczki te nie degradują, przez co następuje ich kumulacja w glebie. Również zastosowanie szkodliwego trichloroetanu jako rozpuszczalnika niesie ze sobą potencjalne ryzyko [18][27][28][29].

Obecnie, przemysłową metodą otrzymywania nawozów otoczkowanych jest otoczkowanie w złożu fluidalnym. Metoda ta pozwala na zastosowanie polimerowych wosków o właściwościach termoplastycznych. Pozwala to na wykorzystanie tych tworzyw w m.in. technologii nanoszenia fluidalnego. Zastosowanie wosków polietylenowych i polipropylenowych zastrzegła m.in. firma Honeywell International Inc. w patencie US 20160340266 z 2016 r. Podobne patenty posiadają inne firmy m.in. Eastman Kodak (US5264019A) oraz Mitsubishi Chem (JP3729959B2).

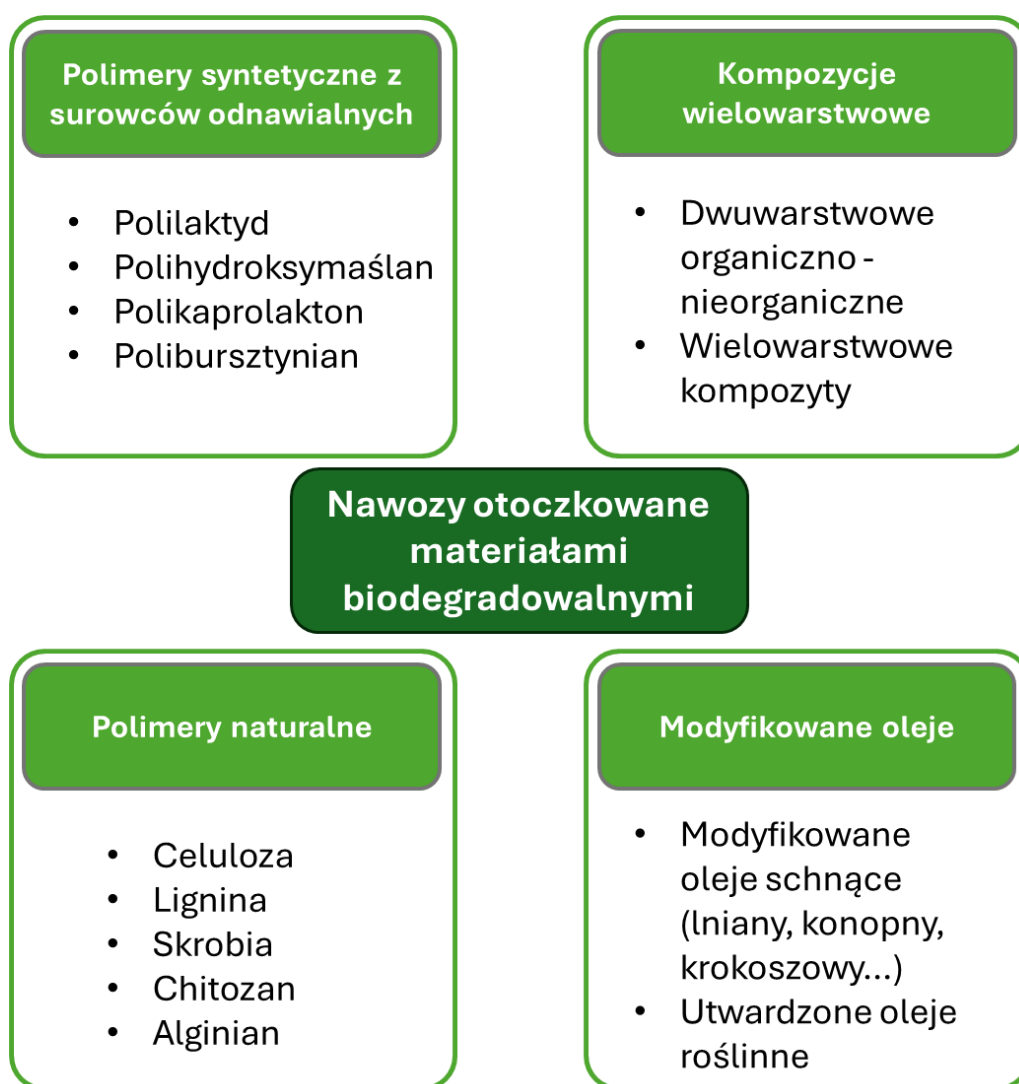
1.4 Materiały biodegradowalne z surowców odnawialnych stosowane w nawozach o spowolnionym uwalnianiu

Głównym celem niniejszej pracy jest opracowanie biodegradowalnej kompozycji do otoczkowania nawozów granulowanych. W tym celu można wykorzystać materiały zarówno naturalnego, jak i syntetycznego pochodzenia. Na Rysunek 3 pokazano schematyczny podział biodegradowalnych materiałów wykorzystywanych jako materiał otoczki. W sytuacji polimerów syntetycznych istnieje potencjalne zagrożenie, że w pewnym punkcie produkcja stanie się nieekonomiczna. Zasoby dostępne do ich produkcji są ograniczone, a ich nieustanna eksploatacja może doprowadzić do wyczerpania tych surowców, co z kolei skutkować będzie wzrostem cen. W związku z tym, uwaga skierowana została na takie materiały, które pochodzą ze źródeł odnawialnych. Obrana strategia minimalizuje ryzyko związane z dostępnością surowca. Ponadto rosnące zainteresowanie naukowców z całego świata polimerami pochodzącymi z odnawialnych surowców, pozwala zakładać, że opracowane rozwiązania dotyczące ich modyfikacji i przetwórstwa, zwiększą dostępność tych materiałów a także przyczynią się do realizacji założeń zrównoważonego rozwoju.

Polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych podzielić można na te, które wytwarzane są z monomerów otrzymywanych naturalnie (polilaktyd) lub przy udziale mikroorganizmów (polihydroksymaślan) oraz na te, które istnieją już w przyrodzie i wymagają wyizolowania i oczyszczenia (celuloza, lignina, skrobia, chitozan). Poniżej przedstawione zostały przykłady wykorzystania polimerów biodegradowalnych otrzymywanych z surowców naturalnych, do produkcji nawozów otoczkowanych. Celuloza oraz lignina jako przedmiot badań poddana została szerszemu omówieniu.

Polilaktyd, polibursztynian i polihydroksymaślan to polimery syntetyczne jednak otrzymywane ze źródeł odnawialnych. Poli(kwas mlekowy) jest substancją możliwą do otrzymania ze źródeł takich jak trzcina cukrowa czy skrobia kukurydziana. Materiał używany do otoczkowania musi charakteryzować się wysoką masą cząsteczkową – otoczki z polimeru o niskiej masie cząsteczkowej powodują szybkie uwalnianie substancji odżywczych [30][31]. Pomimo, że surowiec, z którego możemy go otrzymać jest tani to już proces otrzymywania polilaktydu o wysokiej masie cząsteczkowej jest wymagający, a co za tym idzie drogi. Polilaktyd wysokocząsteczkowy dobrze spisał się w testach uwalniając w ciągu 28 dni zaledwie 53 % substancji odżywczych. Wykorzystanie go na szeroką skalę jako materiał otoczkujący byłoby jednak w praktyce nieopłacalne [32][33]. Polihydroksymaślan(PHB) jest termoplastem

produkowanym przez bakterie. Powstały polihydroksymaślan stanowić może nawet do 80 % suchej masy. Do jego syntezy mogą być stosowane organizmy glebowe. Przy niedoborze azotu i fosforu metoda ta pozwala uzyskać około kilogram PHB z trzech kilogramów cukru. Poliester ten można otrzymać również syntetycznie w wyniku reakcji polimeryzacji β -propiolaktanu, albo podczas procesu polimeryzacji fermentacyjnej glukozy. Jako materiał do otoczkowania PHB jest zbyt sztywny i kruchy, pomimo faktu, że jest termoplastem jego temperatura obróbki jest zaledwie 10 stopni niższa niż rozkładu, co następuje dodatkowych problemów operacyjnych [34].



Rysunek 3 Nawozy otoczkowane materiałami biodegradowalnymi

Kolejną grupą materiałów, których wykorzystanie opisano w literaturze naukowej dotyczącej nawozów otoczkowanych, są polimery naturalne. W trakcie prac badawczych, zespołów na całym świecie wykazano, że możliwe jest otrzymanie nawozu otoczkowego materiałami na bazie polimerów naturalnych tj. celuloza, lignina, skrobia, chitozan i inne [35].

W niniejszej rozprawie w szczególności wzięto pod uwagę polimery naturalne. Dużą uwagę poświęcono dwóm najbardziej rozpowszechnionym i stosunkowo tanim polimerom naturalnym: celulozie i ligninie. Opis tych konkretnych materiałów oraz ich wykorzystanie w obszarze nawozów otoczkowanych przedstawiony został poniżej w osobnych podrozdziałach. Warto zauważyć, że oba polimery nie nadają się w postaci czystej jako materiał stanowiący otoczkę dla nawozu. Polimery te niezmodyfikowane zawierają w strukturze grupy hydroksylowe, które przyczyniają się do powinowactwa materiału w kierunku absorpcji wody. Proces ten działa negatywnie na ciągłość warstwy barierowej. Drugim powodem, który wymusza potrzebę modyfikacji celulozy i ligniny jest ich bierność w stosunku do większości rozpuszczalników organicznych, co utrudnia przetwarzanie. Polimery te występują powszechnie w przyrodzie, a zatem ich dostępność nie stanowi problemu. Najwięcej uwagi należy poświęcić obróbce tych polimerów tak, by możliwym była ich aplikacja oraz by przejawiały one pożądane właściwości.

Kolejnym polimerycznym materiałem pochodzenia naturalnego jest skrobia – polisacharyd pochodzenia roślinnego. Czysta skrobia nie nadaje się jako materiał otoczkujący, jest ona zbyt krucha i hydrofilowa, jednak podobnie jak w przypadku celulozy, możliwa jest jej taka obróbka, by otrzymany materiał posiadał pożądane właściwości. Skrobię najczęściej modyfikuje się poprzez dodanie polialkoholu winylowego lub polimeru na bazie kwasu akrylowego. Możliwe jest również dodawanie do kompozycji plastyfikatorów, takich jak glicerol lub ksylitol. Możliwym jest również takie zmodyfikowanie skrobi, by przejawiała ona właściwości superabsorbujące, co w przypadku niewielkiej ilości wody służyć może jako magazyn dla rośliny. Nawozy otoczkowane materiałem na bazie skrobi najczęściej produkuje się na talerzach granulacyjnych oraz powlekarkach fluidalnych [36][37][38].

W literaturze pojawiają się również doniesienia o zastosowaniu modyfikowanej skrobi, która poddawana jest reakcji z izocyjanianami. W celu hydrofobizacji powierzchni stosuje się różne modyfikacje, takie jak dodawanie nanokrzemionki, silikonów lub pokrywanie żywicami epoksydowymi [27][28]. W patencie WO2019162770 opisano metodę otrzymywania nawozów otoczkowanych dwuwarstwowych, gdzie jednym z potencjalnych materiałów powłokotwórczych jest polimer skrobia-poliakrylonitryl.

Zainteresowaniem cieszą się również materiały pochodzenia naturalnego takie jak chitozan [39] i alginian [40]. Materiały te stanowią wewnętrzną warstwę, gdzie jako zewnętrzną warstwę otoczki stosuje się kopolimer kwasu akrylowego i akryloamidu.

Konieczność stosowania dodatkowej, syntetycznej otoczki, dostępność, cena oraz sposoby przetwarzania częściowo dyskwalifikują je z dalszego stosowania.

W celu poprawienia właściwości nawozu o spowalnianym uwalnianiu (zwiększenie hydrofobowości, zwiększenie udarności, zmiana profilu uwalniania na szeroką skalę) zaczęto stosować nawozy dwuwarstwowe (DCT) lub wielowarstwowe, w których każda warstwa stanowi o innych właściwościach końcowych produktu. W przypadku nawozów otoczkowanych pojedynczą warstwą, problemem jest uzyskanie nawozu o pożądanym właściwościach tj. czasie uwalniania substancji aktywnej, odpowiedniej barierowości dla wody. Najczęściej stosuje się kompozycje, w których jedną warstwę stanowi polimer odpowiadający za profil uwalniania substancji odżywczych, drugą warstwę stanowi materiał hydrofobowy, który ogranicza przepuszczalność wody do wnętrza otoczki, stanowiący rozpuszczalny w wodzie „rdzeń” nawozowy. Przykładową kompozycją dwuwarstwową jest zastosowanie układu etyloceluloza i usieciowany kopolimer kwasu akrylowego i akrylamidu. W przypadku tym etyloceluloza odpowiada za właściwy profil uwalniania substancji odżywczej z wnętrza granuli, materiał z usieciowanego kopolimeru akrylowo-akryloamidowego ze względu na swoje właściwości superabsorbujące stanowi warstwę barierową dla wody [41].

Z kolei w patencie DE102004013537A1 firma Compo opisuje dwuwarstwową otoczkę składającą się z poliuretanu oraz poliestru. W celu regulacji profilu szybkości uwalniania substancji odżywczych stosuje się różne proporcje poszczególnych polimerów. Zgodnie z zastrzeżeniami polimery nanoszone są jako dyspersja zawierająca od 40 do 95 % wody.

Innym przykładem nawozów wielowarstwowych jest kompozycja zawierająca dwie warstwy polimerowe z octanu celulozy oraz kopolimeru kwasu akrylowego i akrylamidu oraz zewnętrzną warstwę nieorganiczną wykonaną z naturalnego wermikulitu. Początkowo tworzy się otoczkę z octanu celulozy metodą inwersji faz, wytrącając polimer z fazy niepolarniej, którą stanowiła woda, a następnie natryskowo nanosi warstwę drugiego kopolimeru i po niecałkowitym wysuszeniu, dodaje się wermikulit, który osadza się na warstwie niedosuszonego polimeru [42].

W związku z przedstawionym zestawem nawozów wielowarstwowych oraz problemami w zakresie ich produkcji, rozpoczęto poszukiwania materiału, który spełniałby określone wymagania dotyczące czasu rozkładu materiału w warunkach glebowych. Do grupy takich materiałów zaliczyć należy, polimery biodegradowalne min. polilaktydy, polihydroksymaślan, polikaprolakton, polibursztyniany i polihydroksyalkaniany oraz polimery

typu naturalnego jak skrobia, celuloza czy lignina oraz ich modyfikacje [43][44][45]. W literaturze przedmiotu widnieją opisy nawozów otoczkowanych, w których wykorzystane zostały polimery biodegradowalne np. polikaprolakton. Na podstawie testów na uwalnianie wykazano, że otoczkowany mocznik wolniej uwalnia substancje odżywcze, jednak szybkość uwalniania (w czasie 6 h uwolnione zostało 31,84 %) jest zbyt duża, by nawóz ten spełnił kryteria nawozu o spowalnianym uwalnianiu [46]. Polimery biodegradowalne z reguły cechują się tym, że nie stanowią idealnej bariery dla wody. W celu usprawnienia tych właściwości niezbędne jest stosowanie substancji, które mają za zadanie poprawić błonotwórczość oraz zwiększyć hydrofobowość otrzymywanych otoczek. Przykładem takiego zabiegu było wytworzenie otoczek z polihydroksymaślanu, do którego dodawano komercyjnie dostępne substancje takie jak: bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), Trioton X-100 oraz laurylosiarczan sodu. Badania wykazały, że jedynie dodatek CTAB istotnie wpłynął na profil uwalniania azotu z otoczkowanego mocznika, wydłużając czas uwalniania dziesięciokrotnie w porównaniu do kompozycji z pozostałymi dwoma dodatkami [34].

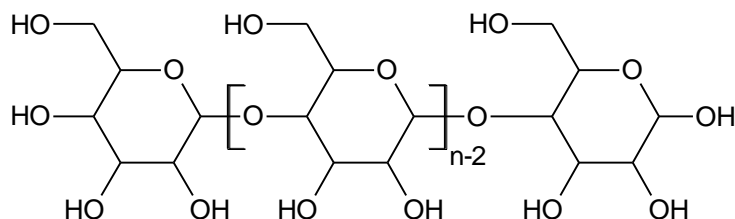
Celem usprawnienia działania nawozów otoczkowanych polimerami biodegradowalnymi poszukiwano kompozycji, która zapewniłaby odpowiednie uwalnianie substancji odżywczych oraz charakteryzowałaby się odpowiednią hydrofobowością. Rozwiązaniem tego problemu okazało się zastosowanie wosków jako warstwę zewnętrzną, hydrofobową odpowiedzialną za zmniejszenie przepuszczalności wody do wewnątrz granuli. Możliwym jest stosowanie wosków naturalnych oraz syntetycznych. Jednym z kluczowych parametrów jest metoda aplikacji na ziarno, która doprowadza do tego, że stosowane substancje charakteryzują się stosunkowo niskimi temperaturami mięknięcia (50-60 °C) [47].

Innym rozwiązaniem okazało się użycie jako warstwy hydrofobowej modyfikowanych olejów roślinnych, które w wyniku reakcji chemicznej utwardzają się na powierzchni nawozu. Do tego celu można zastosować olej lniany, olej rycynowy, olej rzepakowy, olej palmowy, olej konopny i wiele innych, warunkiem koniecznym jest, by dany olej zawierał minimum jedno wiązanie podwójne. Takie rozwiązanie przedstawiono w patencie firmy Sabc Global Technologies WO2017087265, w którym opisano metodę wytwarzania nawozu składającego się z mocznika otoczkowanego mieszaniną polilaktydu i polibursztynianu (nanoszonych natryskowo z roztworu chloroformu). Jako zewnętrzną warstwę zaaplikowano roztopiony воск C₃₀ [48]. Przykładem obrazującym wykorzystanie olejów jest wytworzenie otoczek z ligniny, otoczonych dodatkową warstwą zewnętrzną, wytworzoną z utwardzonego

oleju lnianego. Wykazano, iż w przypadku nawozu otoczkowanego samą ligniną szybkość rozpuszczania nawozu jest większa niż w przypadku zastosowania dodatkowego oleju lnianego. Ponadto wraz ze wzrostem grubości warstwy olejowej, szybkość uwalniania składnika nawozowego spada [49]. W niniejszej pracy do badań eksperymentalnych wybrano olej konopny jako materiał wyjścia do otrzymywania otoczkowanego nawozu granulowanego.

1.5 Celuloza

Celuloza to rodzaj polimeru naturalnego, który wykorzystywany był przez człowieka od tysięcy lat. Oczywiście nie sama celuloza stanowi materiał surowcowy. Obok ligniny i hemicelulozy jest ona składnikiem, z którego zbudowane jest drewno. Początkowo wykorzystywano ją do produkcji narzędzi takich jak prymitywne motyki, kije do motyk oraz rękojeści włócznie, następnie do tworzenia bardziej złożonych narzędzi, jak np. pługi, krosna. Wraz z rozwojem techniki budowano budynki, mosty czy statki przy użyciu materiałów zawierających głównie celulozę. W obecnej chwili powszechnie używana jest w produkcji mebli takich jak skrzynie, łóżka, stoły, krzesła [50].



Rysunek 4 Cząsteczka celulozy

Celulozę uznaje się za jeden z najczęściej występujących polimerów na ziemi. Polimer ten należy do grupy surowców odnawialnych [50]. Celuloza jest rozpowszechniona w naturze w roślinach, zwierzętach, algach, grzybach i minerałach, jednak głównym źródłem celulozy jest włókno roślinne. Celuloza stanowi około 40 % frakcji węglowej w roślinach, pełniąc rolę elementu strukturalnego w złożonej architekturze ich ścian komórkowych. Celuloza może występować w czystej postaci w roślinach, ale zazwyczaj towarzyszą jej hemicelulozy, ligniny i stosunkowo niewielkie ilości substancji ekstrakcyjnych. Drewno zawiera około 40-50 % celulozy. Porównywalne ilości można znaleźć w wyłoczynach trzciny cukrowej (35-45 %), bambusie (40-55 %), słomie (40-50 %), w lninie (70-80 %), konopiach (75-80 %), jucie (60-65 %), kapoku (70-75 %). Bawełna jest dość czystym źródłem celulozy, zawierającym ponad 90 %. Co ciekawe bakterie z rodzajów *Gluconacetobacter*, *Agrobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* i *Sarcina* mogą syntetyzować bakteryjną celulozę z glukozy i różnych innych źródeł węgla [51]. Bakteryjna celuloza, która jest wytwarzana bezpośrednio jako sieć włóknista, nie zawiera ligniny, pektyn, hemiceluloz ani innych produktów biogenych; jest bardzo silnie krystaliczna i posiada wysoki stopień polimeryzacji. Duże ilości celulozy produkuje się każdego

roku nie tylko z włókien drzewnych (ok. 1 750 000 Mkg produkcji światowej), ale także z roślin jednorocznych, takich jak bambus (10 000 Mkg), włókna bawełniane (18 450 Mkg), juta (2 300 Mkg), len (830 Mkg), szał (378 Mkg), konopie (214 Mkg).

W 1837 roku francuski chemik Anselme Payen rozpoczął badania, które doprowadziły do odkrycia celulozy. W swojej pracy wykazał, że różne materiały roślinne, po oczyszczeniu kwasem amoniakalnym, dają substancję włóknistą. Proces obejmował obróbkę i ekstrakcję wodą, alkoholem oraz eterem. Ostatecznie Akademia Francuska nazwała uzyskany materiał „celulozą”. Celuloza należy do grupy polisacharydów typu strukturalnego, występuje w komórkach roślinnych, chemicznie jest to polimer liniowy składający się z jednostek D-glukozy, połączonych ze sobą wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Precyzując celuloza jest izotaktycznym β -1,4-poliacetalem celobiozy (4-O- β -glukopiranozylo-D-glukoza). Właściwa jednostka podstawowa – celobioza, składa się z dwóch cząsteczek glukozy. Z tego powodu celulozę można również uznać za poliactal (syndiotaktyczny) glukozy. W łańcuchu celulozy jednostka celobiozy jest powtarzana i sama jednostka składa się z dwóch jednostek glukozy w konformacji krzesłowej, które są obrócone o 180° względem siebie [52]. [52]. Ogólną budowę wyrazić można wzorem $(C_6H_{10}O_5)_n$ gdzie n oznacza liczbę jednostek glukozy. Wartość ta różni się może w zależności od rośliny, jej miejsca występowania, a także innych zewnętrznych czynników jak nawożenie czy warunki atmosferyczne. Tym samym celuloza występować może jako polimer o różnej masie cząsteczkowej, najczęściej od 160 000 - 560 000 g/mol [53]. Makrocząsteczki celulozy układają się w swoisty łańcuch, nie tak idealne, jak kryształy, ale takie, które są bardziej albo mniej poukładane. Między nimi nie ma jednoznacznych granic. To, jak bardzo są ułożone, zależy od tego, ile zawiera obszarów krystalicznych i jak dużo jest obszarów amorficznych. W przypadku celulozy rodzimej jest to około 70 %. Ale warto zauważyć, że różne źródła celulozowe mają różne wartości tego parametru. Na przykład w bawełnie stopień krystaliczności jest znacznie większy niż w drewnie [54]. Celuloza jest substancją względnie higroskopijną, absorbuje około 8-14 % wody (20 °C i wilgotność 60 %). Celuloza pęcznieje, absorbując wodę, jednakże nie rozpuszcza się w niej. W rozcieńczonych kwasach zachowuje się podobnie jak w wodzie, jednak w przypadku bardziej stężonych kwasów możliwe jest jej rozpuszczenie kosztem częściowej degradacji łańcucha. W środowisku zasadowym celuloza pęcznieje i częściowo ulega rozpuszczeniu (głównie składniki o niskim stopniu polimeryzacji). Celuloza nie topi się jednak wraz ze wzrostem temperatury ulega rozkładowi. W temperaturze powyżej 180 °C zachodzi

dekompozycja, co przejawia się brązowaniem materiału. Całkowite zniszczenie poprzez zwęglenie zachodzi w temperaturze od 250 – 300 °C [55].

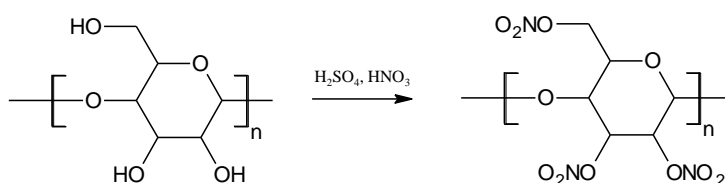
W raporcie firmy Data Bridge Market Research prognozuje się dynamiczny wzrost światowego zużycia celulozy. W 2022 roku rynek ten osiągnął wartość 40,56 miliardów dolarów, a do 2030 roku spodziewa się skokowego wzrostu do 93,10 miliardów dolarów, przy przewidywanej rocznej stopie wzrostu na poziomie 9,67 % w okresie 2023–2030. Celuloza, będąca pochodną celulozy w postaci octanów, eterów i estrów odgrywa kluczową rolę w wielu sektorach, takich jak farmaceutyczny, spożywczy, tekstylny i kosmetyczny. Pochodne celulozy pełnią funkcje zagęstników, stabilizatorów, emulgatorów i środków błonotwórczych. Prognozuje się, że segment źródeł naturalnych będzie dominować na światowym rynku celulozy, głównie ze względu na zrównoważony i odnawialny charakter celulozy, co czyni ją preferowanym wyborem dla świadomych ekologicznie branż i konsumentów. Prognozuje się, że Azja i Pacyfik będą dominować na światowym rynku celulozy, zwłaszcza dzięki istotnej roli w przemyśle tekstylnym i farmaceutycznym (które stanowią kluczowych odbiorców produktów celulozowych). Również Europa spodziewa się dynamicznego wzrostu w okresie od 2023 do 2030 roku. Wynika to głównie z surowych przepisów dotyczących jakości produktów i zrównoważonego rozwoju obowiązujących w regionie, co generuje popyt na materiały celulozowe najwyższej jakości [56].

Czysta celuloza ze względu na swoje fizykochemiczne właściwości nie jest materiałem adekwatnym, by pełnić funkcję otoczki w nawozach o spowolnionym uwalnianiu. Mimo hydrofobowej natury i nierozpuszczalności w wodzie jest materiałem higroskopijnym, na skutek kontaktu z wodą pęcznieje. Fakt ten dyskwalifikuje wykorzystanie jej w pierwotnej formie jako materiału otoczki. W związku z tym, funkcjonalizuje się celulozę tak, by zmienić jej właściwości. Dzięki reaktywnym grupom wodorotlenowym możliwa jest stosunkowo prosta jej modyfikacja za pomocą różnych czynników. Pośród wielu możliwych, do najczęściej przeprowadzanych modyfikacji należy zaliczyć reakcje estryfikacji i eteryfikacji. Poniżej przedstawione zostały schematy tych reakcji wraz z krótkim opisem powstających w ich wyniku materiałów [55].

Tabela 1 Wybrane modyfikacje celulozy

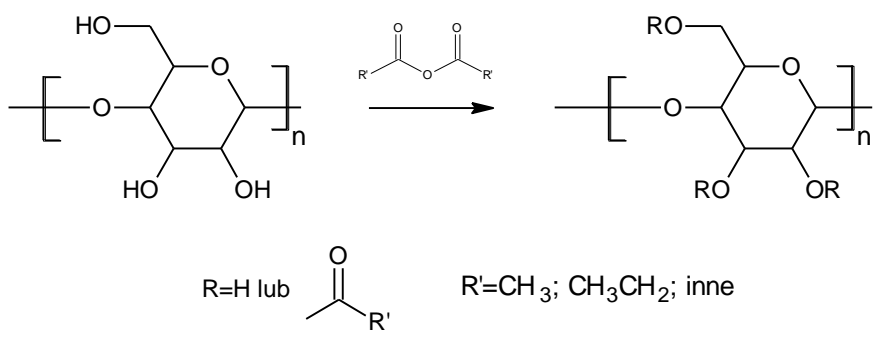
Estry	
Azotan celulozy (CN)	Octanomaślan celulozy (CAB)
Octan celulozy (CA)	Propionian octanu celulozy (CAPr)
Trójoctan celulozy (CTA)	Ftalan octanu celulozy (CAP)
Etery	
Metyloceluloza (MC)	Metyloetylceluloza (MEC)
Etyloceluloza (EC)	Metylohydroksyetylceluloza (MHEC)
Hydroksyetylceluloza (HEC)	Hydroksypropylometylceluloza (HPMC)
Hydroksypropylceluloza (HPC)	Hydrokysbytylometylceluloza (HBMC)
Estry eterowe	
Ftalan hydroksypropylometylcelulozy (HPMCP)	Bursztynian octanu hydroksypropylometylcelulozy (HPMCAS)
Octan hydroksypropylcelulozy (HPCA)	

Szczególnym przypadkiem procesu estryfikacji jest reakcja celulozy z mieszaniną nitrującą (mieszanina stężonego kwasu azotowego ze stężonym kwasem siarkowym lub innym środkiem wiążącym powstającą w reakcji wodę, np. kwasem o-fosforowym). Nazwa nitroceluloza może sugerować, że wprowadzana jest grupa nitrowa, jednakże w rzeczywistości powstaje ester celulozy i kwasu azotowego. Nitroceluloza zaliczana jest do materiałów wybuchowo miotających i materiałów wybuchowo kruszących. Produkty handlowe są mieszaniną związków o różnym stopniu podstawienia, od nieprzereagowanej celulozy, aż po produkt całkowitego podstawienia grup wodorotlenowych [57].



Rysunek 5 Schemat reakcji nitrowania celulozy

Estryfikacja celulozy jest reakcją zachodzącą w układzie homogenicznym, w tym celu konieczne jest rozpuszczenie celulozy. Jak napisano powyżej, celuloza rozpuszczalna jest w stężonych kwasach. Najpopularniejszym w estryfikacji kwasem jest stężony kwas octowy. Czynniki estryfikujące mogą być różne w zależności od tego, jaki ester chcemy otrzymać. Do tego celu wykorzystywać możemy kwasy karboksylowe, chlorki kwasowe lub bezwodniki. Wykorzystanie w tym celu bezwodników jest korzystne ze względu na brak konieczności usuwania powstającego w przebiegu reakcji składnika małowcząsteczkowego (w przypadku kwasów karboksylowych jest to woda).



Rysunek 6 Schemat reakcji estryfikacji celulozy z wykorzystaniem bezwodnika

W wyniku przedstawionej wyżej reakcji otrzymywać można szereg materiałów, które różnić się będą od siebie w zależności od zastosowanego czynnika. Reakcja z bezwodnikami kwasowymi – acylowanie, prowadzona jest w warunkach kwaśnych w obecności kwasu siarkowego (VI), pełniącego funkcję katalizatora. Po reakcji produkt wytrąca się, przelewając homogeniczną mieszaninę poreakcyjną do wody, następnie stały produkt oddziela się, przemywa do obojętnego pH i suszy [58].

Najpopularniejszym estrem celulozy jest octan celulozy (CA). Wielkość globalnego rynku octanu celulozy osiągnęła 2,0 mln ton w 2022 r. Grupa IMARC spodziewa się, że rynek osiągnie 2,4 mln ton do 2028 r., wykazując stopę wzrostu (CAGR) na poziomie 3,6 % w latach 2023–2028. Tym samym octan celulozy jest najpopularniejszym estrem celulozy [59]. Przemysłowa metoda jego produkcji obejmuje etap aktywacji celulozy poprzez zanurzenie jej w roztworze kwasu octowego z dodatkiem kwasu katalizatora, a następnie dodanie bezwodnika octowego do środowiska reakcji, co inicjuje funkcjonalizację. Proces ten jest bardzo egzotermiczny, co wymusza kontrolę temperatury. W rezultacie powstaje trójoctan celulozy, rozpuszczalny w danym środowisku. Aby zatrzymać reakcję, dodaje się kwas octowy, który łączy się z nieprzereagowanym bezwodnikiem octowym. Kwas siarkowy(VI) pozostaje bez neutralizacji, ponieważ pełni funkcję katalizatora w etapie hydrolizy, prowadzącej do deacetylacji

i uzyskania produktu o stopniu substytucji zazwyczaj mniejszym niż 3, zwykle w zakresie 2,4 - 2,7. Dioctan celulozy, uzyskany w ten sposób, wytrąca się w wodzie [60]. Octan celulozy to biała substancja o dobrej odporności na zarysowania, właściwościach izolacyjnych i antystatycznych. Jest odporny na oleje i tłuszcze.

Właściwości octanu celulozy zależą głównie od stopnia substytucji (DS) i jego masy cząsteczkowej. Na przykład hydrofilowość dominuje w produktach z czystej celulozy, zmniejszając się wraz ze wzrostem liczby podstawników estrowych i długości ich łańcucha. Stężenie wilgoci we włóknach celulozowych wynosi około 12 %, podczas gdy dla włókien dioctanowych wynosi 6,5 %, a dla trioctanowych 3,2 %. Rozpuszczalność octanu celulozy zależy od stopnia substytucji; octan celulozy o DS 2-2,5 jest rozpuszczalny w acetonie, dioksanie i octanie metylu, podczas gdy materiały o wyższym DS są rozpuszczalne w dichlorometanie. Zastosowania octanu celulozy różnią się w zależności od zawartości związku kwasu octowego; na przykład octan z około 55 % kwasu jest głównie używany do produkcji włókien sztucznych, zawartość 52-53 % kwasu stosuje się do lakierów i tworzyw sztucznych, a octan z zawartością 58-61 % jest wykorzystywany do produkcji filmów i folii [61].

Eteryfikacja celulozy prowadzi do otrzymania materiałów które podzielić można na etery proste, mieszane, a także hydroksyetry. Etery celulozy powstają poprzez oddziaływanie halogenków lub siarczanów odpowiednich alkilów lub alkiloaryli na specjalnie przygotowaną celulozę, zwaną alkalixelulozą. Alkalixeluloza to celuloza, która poddana została działaniu 16-18 % roztworu wodorotlenku sodu. Charakterystyka tego procesu i właściwości alkalixelulozy zależą od stężenia NaOH, czasu trwania procesu oraz temperatury [54].

Etery celulozy mają szerokie zastosowanie jako lakiery, substancje wiążące, emulgatory, powłoki izolacyjne i koloidy ochronne. Nawet niewielkie stopnie podstawienia tych pochodnych wprowadzają nowe właściwości, takie jak zwiększona hydrofilowość, odporność na działanie drobnoustrojów, poprawiona odporność chemiczna i termiczna oraz usprawnione właściwości mechaniczne [50]. Do najpopularniejszych eterów celulozy zaliczyć należy metylo- i etyloceluloze należące do eterów prostych.

1.5.1 Zastosowanie celulozy do otrzymywania nawozów otoczkowanych

Ze względu na swoje rozpowszechnienie oraz zdolność do biodegradacji, celuloza wydaje się idealnym materiałem, który można by wykorzystać jako otoczkę dla nawozów granulowanych. Jednakże poprzez ograniczenia związane z wykorzystaniem celulozy, konieczne jest uzyskanie jej formy bardziej przyjaznej obróbce. Czysta celuloza jest materiałem silnie higroskopijnym, co negatywnie wpływa na wykorzystanie jej jako otoczki, gdyż w kontakcie z wodą pęcznieje, a jej ciągła struktura zostaje zaburzona. Celuloza jest również materiałem bardzo trudno rozpuszczalnym, co powoduje, że próby nanoszenia jej w sposób rozpuszczalnikowy są niemalże niemożliwe. W celu poprawy tych dwóch parametrów prowadzi się reakcje funkcjonalizacji na drodze reakcji estryfikacji lub eteryfikacji, opisane w poprzednim rozdziale. Możliwe jest również wykorzystanie materiałów celulozowych w kombinacji z innymi, tworząc kompozycje dwu- i wielowarstwowe. Rosnącym zainteresowaniem w literaturze naukowej cieszą się również materiały hydrożelowe, w których materiał celulozowy stanowi matrycę, z której kolejno uwalniane są substancje odżywcze. Ze względu na temat pracy, materiały te w poniższym opisie zostały pominięte. Poniżej przedstawiony został przegląd literatury branżowej, w którym omówione zostały osiągnięcia grup badawczych w zakresie otrzymywania nawozów otoczkowanych z wykorzystaniem celulozy.

W publikacji Donglinga Qiao przedstawiony został nawóz na bazie mocznika, gdzie zastosowany został układ podwójnej otoczki. Warstwa wewnętrzna wykonana została z etylocelulozy (EC), zewnętrze naniesiony został inny polimer naturalny, a mianowicie skrobia. Przed otoczkowaniem granulki mocznika zostały przesiane w celu uzyskania cząstek nawozu o średnicy 2–3 mm, a te z wadami powierzchniowymi zostały usunięte. EC i kwas stearynowy (w proporcji 9:1 (w/w)) zostały rozpuszczone w etanolu o stężeniu 6,25 % (w/v). Granulki mocznika zostały pokryte roztworem EC za pomocą rozpylacza pod ciśnieniem 0,2 MPa, aby uzyskać pierwszą warstwę powłoki. Kolejno nanoszona była warstwa zewnętrzna z modyfikowanej skrobi, warstwa wykazywała zdolności superabsorbujące, modyfikowana skrobia pochodząca z ziemniaka wykazywała zdolność absorpcji wody na poziomie 110 g/g. Porównując profile uwalniania składników odżywczych, nawóz otoczkowany jedynie EC uwolnił 100 % składników odżywczych w czasie 48h, natomiast nawóz z dodatkową warstwą skrobi uwolnił całość składników odżywczych w czasie 96h. Warty uwagi jest fakt, iż ilość zastosowanej otoczki w przypadku jednej warstwy (EC) wynosiła 10 % masowych stosunku do

rdzenia nawozu, a w przypadku dwóch warstw udział ten wzrósł do 45 % masowych, podczas gdy 10 % stanowiła warstwa wewnętrzna, a 35 % stanowiła warstwa zewnętrzna [37].

Innym przykładem wykorzystania modyfikowanej celulozy w nawozach otoczkowanych jest koncepcja opisana przez zespół Costa. W swojej pracy wykonali oni szereg nawozów otoczkowanych etylocelulozą, polihydroksymaślanem lub obiema tymi substancjami bez rozgraniczania granicy faz. Dodatkowo badania poszerzone zostały o szereg dodatków mających na celu usprawnienie procesu otoczkowania, takich jak: Triton X-100, CTAB, laurylosiarczan sodu. Polimery te naniesione zostały metodą natryskową, w której aceton oraz chloroform wykorzystywane były jako rozpuszczalnik. Nawozy otoczkowano dwoma metodami – immersyjnie poprzez zanurzenie nawozu w mieszaninie otoczkującej i pozostawienie do odparowania rozpuszczalnika, oraz natryskowo, gdzie polimer podawany był z wykorzystaniem dyszy rozpylającej mieszaninę otoczkującą na powierzchnie granuli. Przygotowane nawozy przetestowano w wodnym teście uwalniania składników odżywczych. Ostatecznie wykazano, że zastosowanie otoczki spowalnia uwalnianie składników odżywczych, jednakże ich spowolnienie nie jest na tyle satysfakcjonujące, by przygotowane nawozy znalazły swoje zastosowanie w rolnictwie. Autorzy wnioskujeją, że niesatysfakcjonujące wyniki spowodowane są zbyt małą ilością zastosowanej otoczki (w żadnym z przypadków nie przekraczała ona 2 % masowych do masy rdzenia nawozu) [34].

Koncept podwójnej otoczki wykorzystany został również w pracy Boli Ni – opisano wykorzystanie EC w nawozach otoczkowanych. EC zastosowana została jako materiał wewnętrznej otoczki. Zewnętrzną warstwę stanowił usieciowany poli(kwas akrylowy-ko-akryloamid). Wewnętrzną otoczkę naniesiono na przygotowaną wcześniej granulę, na którą składał się zawieszony w matrycy alginian sodu. Polimer наносzono immersyjnie, zanurzając granulę w roztworze polimeru, a następnie susząc. Zastosowanie zewnętrznej otoczki o charakterze superabsorbera prowadzi do otrzymania nawozu wielofunkcyjnego, jednocześnie charakteryzującego się spowolnionym uwalnianiem składników odżywczych przy równoczesnej zdolności do absorbowania wody. Ostateczną ocenę skuteczności wytworzonych nawozów przeprowadzono wykonując test glebowy. Procent uwalniania skutecznego składnika odżywczego po inkubacji w glebie przez 30 dni wynosił poniżej 75 % [41].

Otoczka wykonana tylko z jednego materiału – etylocelulozy otrzymana została przez zespół K. Lubkowskiego. W swojej pracy przedstawił on wyniki serii eksperymentów,

w których nawóz typu NPK powleczony został różną ilością EC (używając polimeru w ilości 0,165–0,285 w stosunku do rdzenia nawozu). Nawóz otoczkowany wytwarzano metodą immersyjną z wykorzystaniem 10 % roztworu EC w etanolu. Poprzez kilkukrotne powtórzenie procedury otoczkowania granul, uzyskiwano nawóz otoczkowany różną ilością otoczki. Poza standardowym testem określającym profil uwalniania składników odżywczych, wykonane zostały również testy wytrzymałości mechanicznej, podczas których wykazano, że przygotowany nawóz otoczkowany był pięciokrotnie bardziej wytrzymały od nawozu nieotoczkowanego. Wyniki wodnego testu uwalniania składników pozwalają stwierdzić, że nawóz spełnia normy stawiane nawozom otoczkowanym (uwalnia nie więcej niż 75 % w okresie 28 dni), jednakże dopiero gdy stosunek polimeru do nawozu był wyższy niż 0,21 [62]. Na podstawie powyższych opisów wykazane zostało, że etyloceluloza jest materiałem, którego zastosowanie może przynieść wiele korzyści, szczególnie w kontekście ochrony środowiska.

Powyżej opisane przykłady dotyczą wykorzystania eterowych pochodnych celulozy. Powszechnym zainteresowaniem cieszą się również materiały z grupy pochodnych estrowych. Najprostsza pochodna – octan celulozy, powszechnie znany materiał membranowy, również z powodzeniem zastosowana została jako materiał otoczki. W pracy A. Jarosiewicz opisany został nawóz przygotowany z wykorzystaniem octanu celulozy (CA). Istotą przedstawionych badań było porównanie materiałów: octanu celulozy, polisulfonu (PSF) i poliakrylonitrylu (PAN) jako materiałów otoczek dla nawozów granulowanych. Otoczki przygotowane zostały metodą inwersji faz, gdzie odpowiednio DMF oraz aceton wykorzystane zostały jako rozpuszczalniki. W publikacji opisana została morfologia przygotowanych nawozów, a także wyniki wodnego testu uwalniania składników odżywczych. Porównując nawóz z CA do nawozów z PAN oraz PSF, CA uwolnił składniki w najszybszym tempie, przy czym jako jedyny zawiera materiał biodegradowalny. Po 5 godzinach testu uwolniło się 66,5 % P_2O_5 , 49,6 % K^+ i 35 % NH_4^+ [63]. W innym przypadku opisanym przez Taha El Assimi przygotowany został otoczkowany nawóz, którego rdzeniem był granulowany fosforan diamonu. W publikacji tej autorzy wykorzystali blendę octanu celulozy i polikwasu mlekowego w celu otoczkowania. Otoczkę nanoszono z wykorzystaniem metody natryskowej, przy czym mieszanina THF – aceton (1:1) użyta została jako rozpuszczalnik. Proces prowadzono w bębnie otoczkującym, obracającym się ze stałą prędkością, zapewniając równomierną dystrybucję roztworu otoczkującego na powierzchni granuli nawozowej. Przygotowana została seria nawozów,

gdzie zmienną był materiał otoczki. Otrzymano nawozy z powłoką z blend polimerów (4:1; 1:1; 1:4), a także z czystej CA i PLA. Nawozy otoczkowane poddane zostały standardowemu testowi wodnemu na uwalnianie składników odżywczych. Najlepsze wyniki otrzymano dla nawozu, w którym otoczka wykonana była z PLA:CA w stosunku 4:1, po 24 h testu uwolnione zostało 24,5 % potasu, a całość składników odżywczych uwolniona została w ciągu 46 godzin. Niestety otrzymane wyniki nie pozwalają potwierdzić, że otrzymany nawóz należy do wolnouwalniających. Zaznaczyć należy, że w najlepszym przypadku otoczka stanowiła 3,7 % masowych w stosunku do rdzenia nawozu. Prawdopodobnie zwiększenie udziału otoczki pozwoliłoby na zmniejszenie tempa uwalniania składników odżywczych [64]. W innej publikacji opisane zostało wykorzystanie otoczkowania materiałami polimerowymi, alginianem sodu, etylocelulozą oraz octanem celulozy. Jako rdzeń nawozu wykorzystany został granulowany biowęgiel (uprzednio nasycony nawozem azotowym poprzez jego impregnację mocznikiem w reaktorze okresowym). Ocenę przygotowanych nawozów przeprowadzono z wykorzystaniem specjalnych kolumn glebowych roślinami. Oceniano ilość azotu (azotanów, azotynów, amonu i mocznika), która przeszła przez kolumnę. Nawozy otoczkowane zostały wytworzone z wykorzystaniem metody inwersji faz. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że zastosowanie każdej otoczek wpływa na spowolnienie tempa uwalniania składników odżywczych. Z porównywanych próbek, nawóz otoczkowany – octan celulozy – najdłużej uwalniał substancje odżywcze, a co za tym idzie, tempo uwalniania mikroelementów w tym nawozie było najniższe [65]. Wykorzystanie octanu celulozy opisane zostało również przez V. J. Ribeiro. W swojej publikacji autor opisuje eksperyment polegający na wykorzystaniu czarnego ługu oraz octanu celulozy jako materiałów powłokotwórczych dla nawozów otoczkowanych. Czarny ług jest produktem ubocznym procesu wydzielania celulozy. Jest to roztwór wodny składający się z rozpuszczonych pozostałości ligniny i hemicelulozy z miazgi, a także innych nieorganicznych związków chemicznych wykorzystywanych w procesie rozpuszczania materiału roślinnego. Do badań przygotowano dwie serie nawozów ze zmienną ilością otoczki. Rdzeń nawozu stanowił granulowany fosforan amonu. Nawozy otrzymano metodą natryskową, czarny likier наносono z wody natomiast octan celulozy z acetonowego roztworu. Przygotowano nawozy zawierające 0,5; 1; 2 % masowych otoczki w stosunku do rdzenia nawozu. Próbkę zawierającą otoczkę powstałą z czarnego likieru uwalniały azot w sposób równomierny, jednak zdecydowanie krótszy niż próbki pokryte octanem celulozy. Nawozy oceniane były w 96

godzinnym teście wodnym. Dla próbek otoczkowanych octanem celulozy całkowite uwolnienie składników odżywczych nastąpiło po około 96 godzinach, podczas gdy dla próbek otoczkowanych czarnym likierem zauważyć można całkowite uwolnienie składników odżywczych po około 80 godzinach [66]. Podobnie jak w przypadku pochodnych eterowych, wykorzystanie pochodnych estrowych w kompozycji nawozów otoczkowanych, najczęściej sprowadza się do wykorzystania ich w układach kilkuskładnikowych. W pracy Lana Wu opisane zostało przygotowanie nawozu dwuwarstwowego, w którym octan celulozy wykorzystany został jako wewnętrzna warstwa kompozycji, zewnętrzna warstwa natomiast przygotowana została z kompozytu o superabsorbujących właściwościach (poli(kwas akrylowy-koakryloamid)/nieekspandowany wermikulit). Autorzy twierdzą, że poza właściwościami wolnouwalnającymi przygotowany nawóz może również być zdolny do magazynowania wody. Otrzymany kompozyt stanowiący warstwę zewnętrzną, potrafi pochłonąć wodę w ilości 72 razy większej niż jego masa. Otoczkę wewnętrzną, którą był octan celulozy przygotowano metodą inwersji faz, warstwę nanoszono z 18 % roztworu acetonu. Nawóz oceniono w teście glebowym. Spektrofotometrycznie oraz z wykorzystaniem analizy elementarnej oznaczane zostały składniki odżywcze. Wykazano, że przygotowany nawóz nie uwolnił więcej niż 75 % składników odżywczych, w miesięcznym teście inkubacji. Wynik ten nie może jednak stanowić o klasyfikacji nawozu jako wolnouwalnającego, gdyż do tego potrzebne jest przeprowadzenie testu wodnego. Z całą pewnością jednak można stwierdzić, że zastosowanie unikalnego układu materiału otoczkującego pozwala na spowolnienie tempa oddawania mikro- i makroelementów [42].

Znane są również przypadki wykorzystania innych niż octan, estrowych pochodnych celulozy w kompozycji nawozów otoczkowanych. W publikacji X. Wang przedstawił zastosowanie octanomaśłano celulozy (CAB) w kompozycji nawozu otoczkowanego jako wewnętrznej warstwy otoczki. Zewnątrz zastosowano kompozyt o właściwościach superabsorbujących na bazie modyfikowanego chitozanu, kwasu poliakrylowego oraz glinki attaulgitowej. Nawóz otoczkowano na obrotowym dysku granulacyjnym. Rdzeniem nawozu był zsyntezowany fosforan cynkowo amonowy. Warstwę wewnętrzną, którą stanowił octanomaślan celulozy, nanoszono w sposób natryskowy z roztworu octanu etylu. Warstwa zewnętrzna otrzymana została poprzez kolejne dodanie do układu zmielonego kompozytu CMCS-g-PAA/APT. W opisanym eksperymencie przygotowany nawóz przetestowano w warunkach glebowych, ocenie poddano ilość uwolnionego azotu w czasie. Dla nawozu

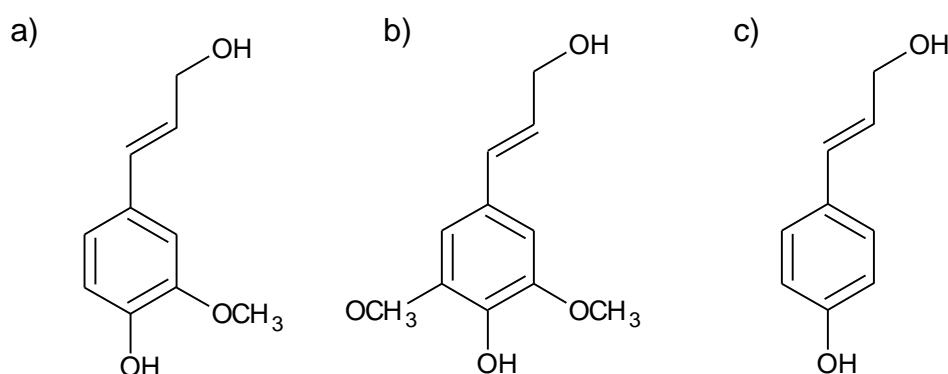
nieotoczkowanego po 24h testu uwolnione zostało 98,5 % azotu. Wykazano, że zastosowanie pojedynczej warstwy CAB pozwoliło na obniżenie tej wartości do 15,6 % w tym samym czasie. Porównano również wpływ liczby warstw na profil uwalniania azotu. Dla nawozu otoczkowanego pojedynczą warstwą oraz potrójną. W teście długoterminowym, prowadzonym przez 30 dni, nawóz z większą ilością otoczki uwolnił 15,6; 70,3; 87,5 %, podczas gdy nawóz z mniejszą ilością materiału uwolnił 28,3; 85,3; 96,5 % odpowiednio po 1, 15 i 30 dniu testu. Zastosowanie kompozytu jako warstwy dodatkowej warstwy zewnętrznej pozwoliło spełnić wymagania stawiane nawozom o spowolnionym uwalnianiu. W teście trwającym 28 dni uwolnione zostało 69,1 %. Ponadto zwiększona sorpcja wody przez nawóz zwiększyła zdolność do zatrzymywania wody przez glebę [67]. W innym artykule znaleźć można informację o wykorzystaniu kolejnego estru celulozy jako otoczki. W pracy S.M. Lu opisany został eksperyment dotyczący wykorzystania ftalanu celulozy komercyjnego pochodzenia firmy Eastman. W opisanym eksperymencie główne rozważania dotyczyły ustalenia modeli dyfuzyjnych i równań kinetycznych uwalniania azotu oraz jego modelowania. Rozpatrując jednak jak ilość zastosowanej otoczki wpłynęła na tempo uwalniania azotu, powiedzieć można, że podwojenie ilości materiału warstwy pozwoliła na dwukrotne wydłużenie uwalniania azotu [68].

1.6 Lignina

Nazwa Lignina pochodzi od łacińskiego słowa *lignum*, co w przełożeniu na język polski oznacza drewno. W zależności od rośliny, a także jej pochodzenia, lignina stanowi od 20-30 % suchej masy drewna. Lignina to kolejny polimer pochodzenia naturalnego, występujący głównie w ścianach komórkowych roślin. Lignina jest jednym z głównych składników drewna, odpowiadając za twardość i trwałość tego materiału. Jest drugim najobficiej występującym w przyrodzie materiałem, zaraz po celulozie. Jej obecność jest kluczowa dla utrzymania pionowej postawy roślin oraz ochrony komórek przed rozkładem [69].

Lignina zyskuje coraz większe znaczenie jako surowiec w różnych dziedzinach przemysłu. Procesy technologiczne pozwalają na wydobywanie ligniny m.in. z odpadów roślinnych, co otwiera nowe możliwości zrównoważonego wykorzystania tego polimeru. Lignina znajduje zastosowanie m.in. w produkcji biomateriałów, papieru, a nawet w przemyśle energetycznym jako źródło biopaliw [70].

Zgodnie z powszechnie przyjętą koncepcją, można zdefiniować ligninę jako amorficzny materiał polifenolowy powstały w wyniku enzymatycznej polimeryzacji trzech monomerów fenylopropanoidowych (monolignoli), a mianowicie: alkoholu koniferylowego, alkoholu sinapylowego oraz alkoholu p-kumarylowego. Rozkład i udział poszczególnych monomerów zależą głównie od rodzaju rośliny. Ligninę podzielić można przede wszystkim ze względu na jej pochodzenie: lignina z roślin iglastych (zawierająca najwięcej jednostek alkoholu koniferylowego), lignina roślin liściastych (składająca się z jednostek alkoholu koniferylowego i sinapylowego), lignina pochodząca z trawa (zawierająca dodatkową jednostkę pochodzącą od alkoholu p-kumarylowego). Poniżej (Rysunek 7) przedstawiono wzory strukturalne monolignoli:



Rysunek 7 Wzory strukturalne monolignoli: a) alkohol p-kumarylowy b) alkohol koniferylowy c) alkohol sinapylowy

Jednostki te połączone są ze sobą wiązaniami węgiel-węgiel oraz wiązaniami typu eterowego, tworząc trójwymiarową sieć przestrzenną. Dodatkowo losowe rozłożenie monomerów sprawia, że lignina w odróżnieniu od celulozy może różnić się w zależności od rośliny, z której jest wyizolowywana [71].

Odkrycie ligniny przypisać można temu samemu naukowcowi, co odkrycie celulozy – Anselme Payen'owi. Podczas procesu obróbki drewna z wykorzystaniem kwasu azotowego oraz wodorotlenku sodu, obok zidentyfikowanej celulozy, powstawał materiał o wysokiej zawartości węgla, w którym celuloza była nasączona. W tłumaczeniu materiał ten nazwano „materiałem osadzającym”. Dopiero niecałe 30 lat po tym odkryciu, w 1865 r. Schulze nazwał ten materiał ligniną.

Technicznie lignina powstaje jako produkt uboczny różnych procesów, w których biomasa lignocelulozowa jest używana jako surowiec, np. w trakcie produkcji masy celulozowej lub etanolu drugiej generacji. W zależności od zastosowanego procesu izolacji ligniny jej właściwości chemiczne, takie jak skład, masa cząsteczkowa, struktura cząsteczkowa, mogą być zmienne, co prowadzi do powstania różnych typów ligniny, o różnych zastosowaniach. Różnice pojawiają się także na poziomie właściwości fizycznych, takich jak rozpuszczalność, hydrofobowość i hydrofilowość ligniny. Z powodu tych różnic każdą ligninę techniczną trzeba rozważać indywidualnie [72]. Głównym źródłem pochodzenia ligniny jest przemysł papierniczy. Lignina powstaje jako odpad w procesach wydzielania włókien celulozowych. We wszystkich procesach dochodzi do częściowej degradacji ligniny, w efekcie czego otrzymywana jej forma charakteryzuje się niższą masą cząsteczkową niż lignina natywna. W zależności od zastosowanego procesu wydzielania celulozy, ligninę podzielić można na ligninę typu Kraft, soda, a także lignosulfoniany oraz typu rozpuszczalnikowego.

Globalnie rocznie produkowanych jest około 50 milionów ton lignin jako produkt uboczny w procesach przemysłu papierniczego. Niemniej jednak większość ligniny przemysłowej (95 %) jest używana jako paliwo do kotłów w celu generowania ciepła, podczas gdy tylko około milion ton ligniny przemysłowej jest wykorzystywane do różnych produktów, w tym klejów, dodatków do cementu poprawiających właściwości utwardzania oraz jako składnik płynów wiertniczych do podwodnych studni naftowych [73].

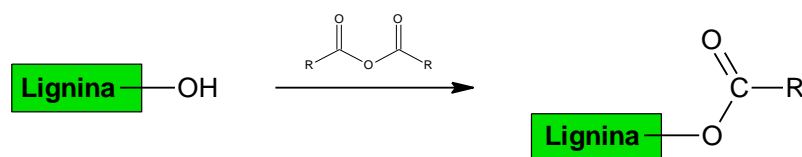
W roku 2022 wartość globalnego rynku ligniny oszacowano na około 1,04 miliarda dolarów, a prognozuje się, że będzie on rosł z CAGR na poziomie 4,9 % w okresie od 2023 do 2030 roku. Oczekuje się, że rosnące zapotrzebowanie na ligninę w paszach dla zwierząt

i produktach naturalnych będzie głównym czynnikiem napędzającym ten wzrost. Lignina znajduje szerokie zastosowanie w tworzeniu makrocząsteczek używanych w produkcji asfaltu, biopaliw i katalizatorów. Charakterystyczna budowa sprawia, że można ją wykorzystywać bezpośrednio jako dodatek w celu zastąpienia fenoli w istniejących procesach petrochemicznych. Ponadto rosnąca świadomość ekologiczna sprawia, że lignina coraz częściej pojawia się jako potencjalny surowiec naturalny mogący zastąpić polimery pochodzenia petrochemicznego, co również napędza wzrost w tym sektorze. Ciągłe innowacje pozytywnie wpływają na rozwój produktów opartych na ligninie. Ciekawą odpowiedzią na potrzeby klientów było zaprezentowanie przez kluczowego producenta ligniny, fińskie StoraEnso, ligniny granulowanej [74].

Jednakże, podobnie jak w przypadku celulozy, wykorzystanie technicznej ligniny jest dość mocno ograniczone. Ze względu na swoją hydrofobową naturę oraz obojętność na większość rozpuszczalników oraz kwasów, przetwarzanie ligniny w formie natywnej jest rzadko spotykane. W celu waloryzacji tego polimeru prowadzi się szereg procesów chemicznych, mających na celu zmianę właściwości fizykochemicznych ligniny. Budowa ligniny stwarza możliwości chemicznej modyfikacji głównie na drodze reakcji z wolnymi grupami hydroksylowymi. Lignina ulega procesom estryfikacji z bezwodnikami oraz chlorkami kwasowymi [75]. Powszechną praktyką jest również depolimeryzacja ligniny celem otrzymania cennych produktów małowcząsteczkowych. Inną drogą otrzymywania materiałów na bazie ligniny jest również wykorzystanie podobieństwa jednostek monomerycznych do fenolu i wykorzystanie jej we wszelkiego rodzaju żywicach. Ponieważ chemia ligniny jest bardzo szerokim zagadnieniem w niniejszym opracowaniu szczególną uwagę poświęca się reakcjom funkcjonalizacji grup hydroksylowych. Lignina w swojej budowie obfituje w ugrupowania hydroksylowe związane zarówno z pierścieniem aromatycznym, jak i łańcuchem liniowym szkieletu węglowego. Obecność tych grup stwarza możliwość modyfikacji ligniny na drodze procesów takich jak: estryfikacja, fenolowanie, eteryfikacja oraz uretanizacja. Reakcja w obszarze grup hydroksylowych prowadzi do powstania polioliowych pochodnych ligniny, które zazwyczaj wykazują lepszą rozpuszczalność niż użyta do modyfikacji lignina [75].

Spośród wszystkich reakcji związanych z grupami hydroksylowymi ligniny, estryfikacja jest prawdopodobnie najłatwiejsza do przeprowadzenia, biorąc pod uwagę parametry reakcji i używane reagenty. Stosowane w takich reakcjach są przede wszystkim kwasy karboksylowe, ich bezwodniki oraz chlorki. W praktyce laboratoryjnej najczęściej procesy te prowadzi się

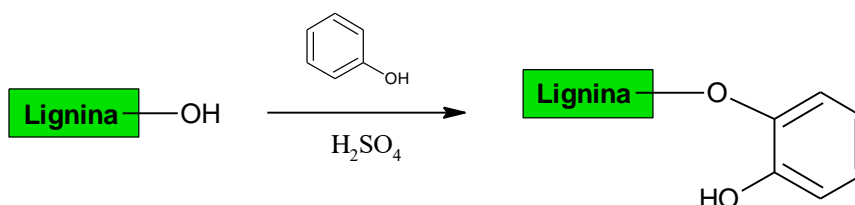
w układzie rozpuszczalnikowym z zastosowaniem dioksanu lub pirydyny jako rozpuszczalnika, w drugim przypadku zastosowana pirydyna odpowiada również za funkcje katalizatora procesu [76]. Dogodnym jest prowadzenie estryfikacji z wykorzystaniem bezwodników – wówczas unika się potrzeby odbierania w procesie wody. W przypadku zastosowania kwasów karboksylowych niezbędne jest usuwanie wody w czasie prowadzenia procesu, celem przesunięcia równowagi reakcji w stronę powstawania produktów [77]. Funkcjonalizowana na drodze estryfikacji lignina powszechnie wykorzystywana jest w blendach polimerowych. Polioliowe pochodne wykazują lepszą kompatybilność między innymi z kopolimerem PHBV czy polipropylenem [77]. Głównym problemem jest generowanie odpadów w wyniku użycia reagenta, a także problem związany z zastosowaniem toksycznego rozpuszczalnika i katalizatora, zwłaszcza związków halogenowych. Dodatkowo, konieczność oddzielania toksycznych rozpuszczalników i katalizatorów zwiększa koszty i wpływ na środowisko, co czyni te reakcje mniej atrakcyjnymi dla przemysłu. Ponadto, zarówno bezwodniki, jak i chlorki kwasowe nie są w stanie efektywnie modyfikować ligniny przy użyciu kwasów organicznych o dłuższym łańcuchu. Mając na uwadze zasady zrównoważonej chemii, poszukuje się wydajniejszych układów reakcyjnych, w których wyeliminowane zostanie wykorzystanie pirydyny oraz dioksanu, a także ograniczy się liczbę wytwarzanych odpadów. W pracy Li-Yang Liu opisana została metoda estryfikacji, której główne wady tradycyjnego procesu estryfikacji ligniny zostały wyeliminowane. Ligninę wstępnie zmodyfikowano węglanem etylenu, dzięki czemu uzyskano pochodną zawierającą w 90 % grupy hydroksylowe alifatyczne, a te następnie estryfikowano wykorzystując kwas propionowy, który zastosowany w nadmiarze był zarówno rozpuszczalnikiem jak i reagentem w reakcji [77].



Rysunek 8 Schemat reakcji estryfikacji ligniny z wykorzystaniem bezwodnika

Inaczej niż w powyższym przypadku wygląda kwestia modyfikacji grup hydroksylowych z użyciem fenolu. Fenolizacja (fenoliza) to proces mający na celu zwiększenie zawartości ugrupowań hydroksylowych związanych z pierścieniem (fenolowych). Zabieg ten ma na celu poprawę reaktywności reakcji, w których lignina występuje jako substytut fenolu, najczęściej przy otrzymywaniu biożywic typu fenolowego [78]. Reakcja ta zyskuje na znaczeniu, z powodu

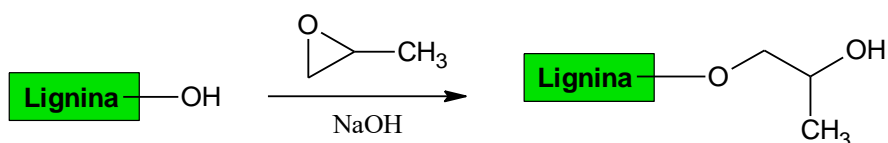
trendów mających na celu zastąpienie surowców petrochemicznych surowcami pochodzenia naturalnego. W innej pracy opisany został proces, w którym fenol zastąpiono alkilową pochodną fenolową – kardanołem. W badaniach otrzymana zmodyfikowana lignina wykorzystana została do otrzymywania poliuretanów. Ustalono, że produkty na bazie modyfikowanej w ten sposób ligniny wykazują większą elastyczność oraz niższą temperaturę zeszklenia niż czysta lignina [79]. Reakcja fenolizacji zazwyczaj prowadzona jest w podwyższonej temperaturze, zastosowany fenol pełni funkcję zarówno reagenta jak i rozpuszczalnika. Proces ten prowadzi się w obecności katalizatora kwaśnego, najczęściej kwasu siarkowego (VI). Zwiększona liczba fenolowych grup hydroksylowych wpływa na zwiększoną reaktywność modyfikowanej ligniny, co ma kluczowe znaczenie przy wykorzystywaniu jej jako zamiennik fenolu w procesach otrzymywania żywic [80].



Rysunek 9 Schemat reakcji fenolizacji ligniny

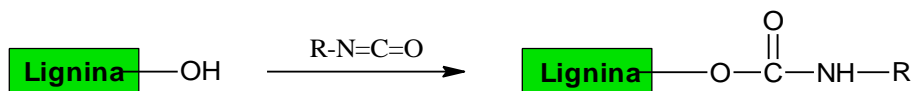
Kolejną z możliwości modyfikacji ligniny, poprzez reakcje jej grup hydroksylowych, jest eteryfikacja. Do najlepiej opisanych i przestudiowanych zagadnień zaliczyć należy eteryfikację tlenkami propylenu (oksypropylowanie) oraz etylenu (oksyetylenowanie) [75]. Reakcja ligniny z tlenkiem propylenu została opisana min. przez Wu L. C., który opisał okresowy proces modyfikacji ligniny. Oksypropylowanie prowadzono w warunkach zasadowych, używając KOH jako katalizatora. Reakcję prowadzono w 180 °C, przy czym wykazano, że obecność ligniny w układzie prowadzi do niemal całkowitego zatrzymania reakcji konkurencyjnej – homopolimeryzacji tlenku propylenu, która bez obecności ligniny zachodziła już w 80 °C. Postęp reakcji śledzony był na podstawie spadku ciśnienia w układzie, co świadczyło o przereagowaniu gazowego tlenku propylenu. Wadą opisanego procesu jest konieczność ekstrakcyjnego wydzielenia otrzymanego polimeru z wykorzystaniem acetonirylu lub heksanu [81]. Selektywna oksypropylacja fenolowych grup hydroksylowych prowadzona może być również z innymi odczynnikami niż tlenek propylenu i etylenu. Jednym z przykładów jest eteryfikacja poliglikolem propylenowym. W reakcji tej otrzymano rozgałęzioną długimi

łańcuchami węglowymi makrocząsteczkę zakończoną grupami hydroksylowymi. Taki typ makrocząsteczki znajduje zastosowanie głównie przy otrzymywaniu biopoliuretanów, w tym w tym również sztywnych pianek poliuretanowych [81].



Rysunek 10 Schemat reakcji eteryfikacji z wykorzystaniem tlenku propylenu

Ostatnim z opisywanych przykładów funkcjonalizacji ligniny poprzez reakcje grup hydroksylowych jest reakcja uretanizacji. W reakcji tej grupy hydroksylowe reagują z grupami izocyjanianowymi drugiego związku za pomocą wiązania uretanowego. Proces ten stanowi alternatywę dla materiałów otrzymywanych z wykorzystaniem surowców kopalnych. Otrzymane materiały znajdują zastosowanie w szerokim spektrum aplikacyjnym, podobnie do klasycznych poliuretanów. Zastosowanie surowców pochodzenia naturalnego wpisuje się w ogólnościwiatowy trend polegający na zastępowaniu surowców kopalnych, substancjami pochodzenia naturalnego [82].



Rysunek 11 Schemat reakcji uretanizacji

Jako, że lignina jest związkiem o różnej budowie zależnej od źródła i sposobu jej przetwarzania, jej wykorzystanie w otrzymywaniu poliuretanów poprzedzone musi być wstępną obróbką z wykorzystaniem tlenków alkilowych, możliwe jest również podejście, w którym część klasycznego polioliu, np. poliglikol etylenowy, zastępuje się właśnie ligniną [83].

1.6.1 Zastosowanie ligniny do otrzymywania nawozów otoczkowanych

Ze względu na swoje właściwości lignina wydaje się być idealnym materiałem do wykorzystania w formacjach nawozowych. Poza hydrofobową naturą oraz zdolnością do tworzenia powłok, lignina działa jako inhibitor ureazy, dzięki czemu ogranicza straty azotu w procesie nawożenia [84]. Ze względu na jej wykorzystanie nawozy zawierające ligninę podzielić można na trzy grupy: nawozy otoczkowane ligniną i jej pochodnymi, nawozy, w których lignina zmodyfikowana jest na drodze reakcji chemicznej (np. poprzez

wprowadzenie w strukturę azotu) oraz nawozy ligninowe w typie chelatów. Do głównych wad wykorzystania ligniny zaliczyć należy stopień złożoności jej struktury, co powoduje problem związany z powtarzalnością jej modyfikacji przy wykorzystaniu różnych źródeł surowca [85].

Zastosowanie ligniny w formie niezmodyfikowanej jako materiału otoczki jest możliwe, jednak z powodu słabej wytrzymałości mechanicznej tworzonych warstw rzadko stosowane. Dodatkowo zawartość hydrofilowych ugrupowań grup fenolowych pogarsza jej właściwości barierowe względem wody. Celem rozwiązania tego problemu ligninę łączy się z innymi materiałami otoczkującymi, tworząc blendy z polimerycznymi materiałami lub stosując system wielowarstwowy. Możliwe jest również otrzymanie poliuretanu na bazie ligniny i wytworzenie z niego warstwy otoczkującej [86]. Carmen Garcia opisuje zastosowanie ligniny do otoczkowania mocznika. Badania prowadzone są z zastosowaniem ligniny w mieszaninie z kalafonią. Mieszanina materiału otoczkującego podawana jest z roztworu, a cały proces prowadzi się w bębnie obrotowym. Garcia przedstawia badania dotyczące wpływu grubości warstwy na profil uwalniania azotu. Dodatkowo sprawdza jak zastosowanie dodatkowej zewnętrznej warstwy, na którą składał się olej lniany, wpływa na tempo uwalniania makroelementu. Eksperyment prowadzono w warunkach kontrolowanych na żywych organizmach z wykorzystaniem trawy (*Lolium perenne*) jako obiektu kontrolnego. Podczas prac wykazano, że straty azotu w przypadku nawozu nieotoczkowanego są największe i maleją wraz z grubością zastosowanej otoczki. Dodatkowo użycie oleju lnianego jako plastyfikatora ograniczyło poziom strat azotu. Równocześnie do ograniczonych strat zwiększona została ilość makroskładnika zaabsorbowana przez roślinę [87]. Niezwykle zrównoważonym podejściem charakteryzują się badania przedstawione przez J. Behina, w których surowcem wyjściowym jest odpadowy produkt przemysłu papierniczego – czarny likier. Odpad ten to roztwór wodny składający się z rozpuszczonych pozostałości ligniny i hemicelulozy z miazgi, a także innych nieorganicznych związków chemicznych wykorzystywanych w produkcji papieru oraz procesów wyodrębniania celulozy i ligniny. Z wykorzystaniem kwasu octowego przeprowadzono modyfikacje ligniny zawartej w mieszaninie, uzyskując jej acetylowaną formę. Otrzymany w ten sposób produkt następnie wykorzystano do pokrycia granulowanego mocznika. Proces powlekania prowadzono z wykorzystaniem aparatury do otoczkowania w złożu fluidalnym. W eksperymencie prowadzonym w warunkach glebowych oraz wodnych wykazano, że otrzymane nawozy otoczkowane spowalniają uwalnianie składników odżywczych. Dodatkowo opisano zależności między ilością zastosowanej otoczki a profilem

uwalniania makroskładnika. Prezentowane wyniki nie spełniają obecnych norm stawianych nawozom otoczkowanym, jednakże wraz z oczekiwaniem na nowe rekomendacje i normy związane z zastosowaniem materiałów biodegradowalnych, okazać się może, że również badania służące klasyfikacji nawozu ulegną zmianie. Dodatkowo zaprezentowane rozwiązanie ukazujące drogę od odpadu do nowego ekologicznego zastosowania w pełni wpisuje się w obecne trendy zrównoważonej chemii [88]. Zastosowanie modyfikowanej ligniny w blendzie z PLA przebadane i opisane zostało przez zespół szwedzkiego laboratorium prowadzonego przez J. Li. Naukowcy opisali wykorzystanie ligniny modyfikowanej na drodze acylowania bezwodnikiem octowym oraz bezwodnikiem palmitynowym, jako materiału otoczkującego granulowany mocznik. Modyfikacje prowadzono z wykorzystaniem pirydyny jako rozpuszczalnika i katalizatora procesu. Modyfikowaną ligninę blendowano z PLA w tym 60 % roztwór PLA w dichlorometanie zmieszano z 6 % roztworem ligniny w dioksanie. Przygotowana mieszanina stanowiła podstawę procesu otoczkowania. Nawóz otrzymywano metodą zanurzeniową, granulki mocznika umieszczono w przygotowanej wcześniej mieszaninie i wyciągano do fizycznego wyschnięcia. Badania mikroskopowe wykazały, że w porównaniu do porowatego PLA, materiał polilaktydowy w połączeniu z ligniną modyfikowaną bezwodnikiem octowym pozbawiony jest widocznych porów, natomiast wykorzystanie bezwodnika palmitynowym jako czynnika modyfikującego ligninę sprawia, że materiał pod mikroskopem wygląda niemal na gładki. Ocenę przygotowanych nawozów przeprowadzono stosując standardowy test wodny. Wykazano, że zastosowanie modyfikowanej bezwodnikiem palmitynowym ligniny w blendzie z PLA umożliwia wydłużenie czasu uwalniania składników odżywczych nawet trzydziestokrotnie w porównaniu z mocznikiem nieotoczkowanym i około dwudziestokrotnie porównując z próbką zawierającą jedynie PLA [89]. W innej pracy lignina pochodząca z ekstrahowania marokańskiej trawy służyła jako jeden z materiałów wykorzystanych do stworzenia otoczki na bazie surowców naturalnych. E. Bouchtaoui z zespołem opisuje proces przygotowania nawozu otoczkowanego, którego otoczkę stanowi kompozycja na bazie ligniny i metylocelulozy z dodatkiem kwasu cytrynowego jako czynnika sieciującego oba polimery. Na uwagę zasługuje zastosowanie wody jako rozpuszczalnika, co pokazuje jak ważne są rozwiązania przyjazne środowisku, a także bezpieczeństwu pracy. Rdzeniem nawozu był granulowany fosforan diamonowy, ocenę jego otoczkowania prowadzono zarówno w teście wodnym jak i w glebie. Przeprowadzono eksperyment, w którym wykazano, że zastosowanie otoczek spowalnia

uwalnianie składników odżywczych. Zastosowanie ok. 7,5 % otoczki 15-krotnie spowolniło uwalnianie zarówno azotu jak i fosforu. Ponadto otrzymany materiał charakteryzował się bardzo wysokim procentem biodegradacji, co podnosi ekologiczne walory otrzymanych nawozów [90].

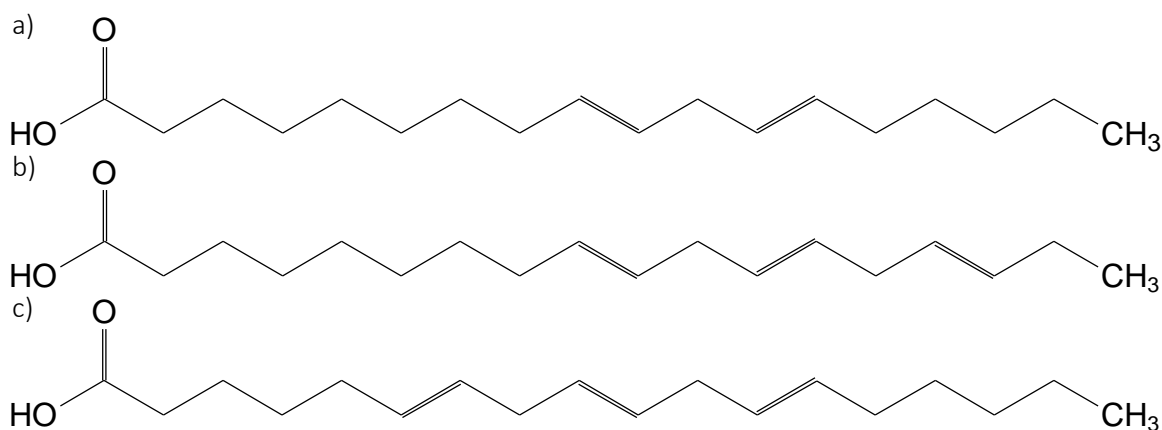
Wykorzystanie ligniny w układach kompozytowych do otrzymywania nawozów o spowolnionym uwalnianiu przedstawione zostało w pracy zespołu prowadzonego przez X. Chena. W tym przypadku lignina wykorzystana została jako polioliol do otrzymania poliuretanu, którym otoczkowany był granulowany mocznik. W eksperymencie wykonano nawozy, które otoczkowane były również parafiną i żywicą epoksydową. Porównane zostały profile uwalniania azotu dla nawozów otoczkowanych warstwą z monomateriału z nawozem otoczkowanym kompozytem składających się z ligniny/wosku/żywicy epoksydowej. Ocenę nawozów wykonano podczas 50-dniowego testu w glebie z wykorzystaniem sałaty jako rośliny kontrolnej. Uwalnianie z nawozu z materiałem kompozytowym przebiegało równomierniej oraz dwukrotnie dłużej niż w przypadku warstw tylko z jednego materiału. Stały i równomierny profil uwalniania jest istotny w przypadku roślin, które wymagają takiego suplementowania w całym cyklu wzrostu [91]. Ciekawą drogę otrzymywania nawozów otoczkowanych opisano w artykule Q. Weia – zastosowano bezrozpuszczalnikową metodę otoczkowania mocznika. W pracy opisany został proces, w którym na początku sieciowano ligninę z wykorzystaniem epichlorohydryny. Otrzymany półprodukt acylowano chlorkiem kwasu laurynowego. Zmodyfikowaną ligninę charakteryzującą się T_g około 90 °C następnie drobno mielono i mieszano z wstępnie podgrzany do 100 °C mocznikiem, umożliwiając jej topnienie na powierzchni granulek nawozu. Operacja ta powtarzana była kilkakrotnie, aż do osiągnięcia oczekiwanego stopnia pokrycia. Otrzymany nawóz otoczkowany oceniony został w teście glebowym bez wykorzystania roślin. Oceniana była ilość uwolnionego mocznika wg. chińskiej normy nr T23348-2009., dedykowanej nawozom o spowolnionym uwalnianiu. W teście wykazano, że mocznik pokryty modyfikowaną ligniną w ilości ok 62 % masowych uwolnił około 88 % składników odżywczych w 44 dniu. W pracy zespołu, na uwagę zasługuje bezrozpuszczalnikowy proces otoczkowania nawozu, dzięki któremu metoda jest atrakcyjna pod kątem ekologicznym. Jednakże tak duży stosunek masy otoczki do nawozu jest rozwiązaniem nieefektywnym ekonomicznie, przez co niemożliwym do wdrożenia na szeroką skalę [92]. Porównanie nawozu otoczkowanego innowacyjnym materiałem ligninowym z komercyjnie dostępnym nawozem otoczkowanym siarką przedstawione zostało w publikacji

N. Sadeghiego. W eksperymencie wykorzystana została odpadowy lignosulfonian, który zmodyfikowano poprzez acylowanie kwasem szczawiowym w środowisku wodnym. Otrzymany materiał наносono z wykorzystaniem aparatury do otoczkowania w złożu fluidalnym. W eksperymencie prowadzonym w warunkach glebowych porównane zostały oba nawozy mocznikowe otoczkowane modyfikowaną ligniną oraz siarką. Wykazano, że w osiemnastym dniu testów nawóz komercyjny uwolnił 93 % składników odżywczych, podczas gdy nawóz z autorskim materiałem 79 %. W publikacji opisane zostały próby dotyczące syntezy modyfikowanych lignin według opisanej metody z wykorzystaniem innych kwasów organicznych. Przebadano kwas propionowy, adypinowy, oleinowy oraz stearynowy. W warunkach reakcji pierwsze dwa prowadziły do powstania produktu rozpuszczalnego w wodzie, podczas gdy kolejne dwa nie reagowały w określonych warunkach. Wykorzystanie kwasu stearynowego prezentuje zasady zielonej chemii, które promują wykorzystanie wody jako rozpuszczalnika [93]. Zastosowanie ligniny w mieszaninie z innym polimerem pochodzenia naturalnego opisane zostało w pracy S. Fertahiego. W swoim eksperymencie wykorzystał on naturalny polimer o nazwie karagen. Jest to polisacharyd otrzymywany z czerwonych wodorostów, powszechnie stosowany w produktach spożywczych m.in. w galaretkach. W badaniach wykorzystano ligninę z odpadowych wytlók oliwnych, którą zblendowano z karagenem oraz dodatkiem PEG-u 200. Otrzymany materiał naniesiony został na granulowany nawóz fosforowy metodą natryskową w bębnie otoczkującym. Przygotowano nawozy otoczkowane ligniną, karagenem oraz ich kompozytem bez oraz z dodatkiem PEG-u 200. Nawozy ocenione zostały w standardowym teście wodnym, w którym oznaczana została ilość uwolnionego fosforu. Po piątym dniu testu zaobserwowano 100 % uwolnienie fosforu z każdego nawozu. Analizując jednak profil uwalniania można stwierdzić, że po pierwszym dniu testu nawóz z zastosowaniem kompozytu lignina/karagen uwolnił około 6x mniej fosforu niż nawóz nieotoczkowany. Dodatek PEGu 200 poprawił mechaniczne właściwości materiału, jednakże nie wpłynął na profil uwalniania fosforu [94]. Nawóz fosforowy opisany został również w innej pracy, w której badania oparto na modyfikowanej ligninie. F. Rotondo opisuje proces otrzymywania nawozów otoczkowanych modyfikowanymi ligninami, pierwsza modyfikacja to mieszanina żywicy fenolowo-formaldehidowej z hydroksymetyloligniną oraz z dodatkiem talku jako czynnika wiążącego, druga modyfikacja to mieszanina acylowanej bezwodnikiem octowym ligniny z octanem celulozy. Ocenę nawozu porównano w teście wodnym, przy czym wartym uwagi jest próbka, która zawierała 23,5 % masowych

modyfikowanej ligniny pierwszego typu. Po pierwszym dniu nie uwolniła ona więcej niż 15 % składników odżywczych, dzięki czemu spełnia wymagania stawiane nawozom otoczkowanym. Z uwagi na fakt, że test trwał jedynie 3 dni nie można stwierdzić, czy nawóz spełniłby wszystkie wymagania dotyczące uwalniania, jednakże wstępna selekcja oraz obiecujące wartości uwolnionej substancji na koniec testu (18 % uwolnionego fosforu) pozwala odrzucić resztę prób [95].

1.7 Olej konopny – oleje schnące

Olej z nasion konopi to substancja ciekła o kolorze od jasno do ciemnozielonego, charakteryzujący się świeżym orzechowym zapachem. Gęstość tego oleju w 20 °C wynosi 0,9295g/cm³. Temperatura zapłonu i dymienia wynosi odpowiednio 141°C i 165 °C. Liczba jodowa będąca miarą nienasyceń wynosi około 160[g I₂/100g oleju]. Olej konopny bogaty jest w nienasycone kwasy tłuszczowe, których kompozycja pozwala na jego autoksydacyjną polimeryzację, w wyniku której otrzymywany jest polimer w formie ciała stałego. W kompozycji oleju konopnego tłoczonego na zimno dominują kwasy tłuszczowe: linolowy (55,3 %), α-linolenowy(20,3 %), γ-linolenowy(4,4 %), oleinowy (9,0 %), które łącznie stanowią około 89,0 % całkowitego składu kwasów tłuszczowych [96]. Wzory strukturalne kwasów przedstawiono poniżej.



Rysunek 12 Wzory strukturalne kwasów tłuszczowych zawartych w oleju konopnym: a) kwas linolowy, b) kwas α-linolenowy, c) kwas γ-linolenowy

Dodatkowo w składzie oleju znaleźć można wiele substancji takich jak tokoferole i tokotrienole, polifenole, fitosterole, karotenoidy czy chlorofil. Zawartość tych substancji różni się może od odmiany konopi oraz źródła jej pochodzenia. Najczęściej jednak są to ilości od 1,5 % do 2 % całej kompozycji olejowej. Sam olej natomiast stanowi około 30-35 % masowych całego ziarna. Jednak by w pełni zachować substancje zawarte w lnieniu stosuje się metodę tłoczenia na zimno, która nie wymaga zastosowania rozpuszczalników organicznych oraz podwyższonej temperatury tłoczenia. Oleje tłoczone na zimno to oleje uzyskiwane poprzez ekstrakcję nasion roślin przy użyciu prasy śrubowej lub hydraulicznej, bez użycia ciepła ani rozpuszczalników organicznych. Metoda ta jest alternatywą dla tradycyjnej ekstrakcji

z użyciem rozpuszczalników, co pozwala na zachowanie bioaktywnych związków, takich jak niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, fenole, flawonoidy i tokoferol [98].

Ze względu na chemiczną budowę kwasów tłuszczowych olej konopny zaliczany jest do grupy olejów schnących. Oleje schnące to rodzaj trójglicerydów, które mogą reagować z tlenem z powietrza, tworząc usieciowane powłoki. Zdolność tych trójglicerydów do sieciowania wynika z obecności wielu podwójnych wiązań w ich strukturze. W XIX i na początku XX wieku, oleje schnące były głównym spoiwem większości farb. W XX wieku zostały one w dużej mierze zastąpione przez syntetyczne spoiwa ze względu na ich lepsze właściwości. Mimo to, oleje schnące nadal znajdują zastosowanie w niektórych specjalistycznych farbach antykorozyjnych [99]. Utwardzanie olejów schnących jest determinowane obecnością tlenu, który na drodze reakcji chemicznych przekształca ciekłe oleje w twarde, suche, żywiczne materiały. Główne reakcje obejmują tworzenie nienasyconych wodoronadtlenków estrów, ich rozkład oraz późniejsze sieciowanie. Dokładny opis przebiegu procesu utwardzania jest skomplikowany poprzez fakt, że te reakcje wraz z innymi mogą zachodzić jednocześnie. Można wyróżnić dwie fazy procesu autooksydacyjnej polimeryzacji oleju. W pierwszej fazie wyłonić można etap, w czasie którego olej nie ulega utlenieniu przez zawarte w nim naturalne przeciwutleniacze takie jak tokoferole. Zakończenie tego etapu jest równoczesnym początkiem łańcuchowej reakcji utleniania. Istnieje możliwość skrócenia tego etapu. Jak wykazano, dodanie 1 % wodoronadtlenku linoleinianu metylu do czystego oleinianu metylu całkowicie wyeliminowało okres indukcji. Ten sam efekt uzyskano po dodaniu nadtlenu benzoilu do oleju lnianego [100]. Po etapie indukcji zachodzi etap powstawania nadtlenu. Etapowi temu towarzyszy przyrost masy o około 10 % spowodowany szybkim wchłanianiem tlenu oraz powstawaniem sprężonych dienów. Powstałe nadtenki następnie wykorzystywane są w procesie sieciowania, w wyniku którego powstaje ostatecznie utwardzony produkt. Sieciowanie struktury oleju zachodzi wskutek rozkładu wytworzonych wcześniej nadtlenu, które ulegając rozkładowi tworzą rodniki. Zakończenie procesu następuje, gdy dwa rodniki reagują i tworzą pojedynczy, nierodnikowy produkt (rekombinacja) albo dwa różne produkty nierodnikowe (dysproporcjonowanie) [101]. Zazwyczaj proces utwardzania olejów schnących jest długotrwały i trwać może nawet kilkanaście dni po utwardzeniu zewnętrznej warstwy. Długi czas schnięcia skrócić można poprzez wykorzystanie katalizatorów. Najczęściej do procesu tego używane są sole metali powszechnie zwane sykatywami. Do najczęściej stosowanych osuszaczy należą rozpuszczalne w oleju sole kobaltu, manganu, ołowiu, cyrkonu

i wapnia kwasów oktanowego lub naftenowego. Wykorzystuje się również sole innych metali, w tym pierwiastków ziem rzadkich. Sole kobaltu i manganu, nazywane osuszaczami powierzchniowymi (pierwszego rodzaju), przede wszystkim katalizują suszenie powierzchni warstwy. Sole ołowiu i cyrkonu katalizują suszenie w całej objętości warstwy, dlatego są nazywane osuszaczami przenikającymi (drugiego rodzaju). Mieszanki ołowiu z kobaltem i/lub manganem są szczególnie skuteczne, ale z powodu przepisów dotyczących kontroli toksyczności, związki ołowiu nie mogą być używane w farbach konsumenckich. Powszechnie stosuje się kombinacje kobaltu i/lub manganu z cyrkonem, często z dodatkiem wapnia. Ani ołów, ani sam cyrkon nie katalizują procesu polimeryzacji. Wapń nie bierze udziału w reakcjach redoks, jednak przypuszcza się, że może wspierać suszenie przez preferencyjną adsorpcję na powierzchniach pigmentu, zmniejszając adsorpcję aktywnych osuszaczy. Stosowanie sykatyw powinno być minimalne, ponieważ katalizują one nie tylko suszenie, ale także reakcje prowadzące do kruchości, odbarwień i pęknięć po wyschnięciu. Uważa się, że sykatywy kobaltowe przyspieszają głównie reakcję tlenu z grupami metylenowymi, prowadząc do powstawania wodoronadtlenków, podczas gdy mangan przyspiesza głównie rozkład wodoronadtlenków do wolnych rodników. Wykazano również, że osuszacze kobaltowe wspomagają utwardzanie powierzchniowe, ale po początkowym przyspieszeniu stają się nieaktywne i do całkowitego wyschnięcia potrzebne są inne metale. Kombinacja kobaltu i cyrkonu okazała się szczególnie skuteczna w promowaniu wysychania. Sugeruje się, że cyrkon zapobiega dezaktywacji kobaltu przez wolne kwasy karboksylowe obecne w oleju [102]. Według raportu Custom Market Insights, przewiduje się, że globalna wartość rynku oleju konopnego wzrośnie do około 170 milionów dolarów do 2030 roku, z rocznym tempem wzrostu na poziomie 7 % w latach 2022-2030. Rynek oleju konopnego jest napędzany przez różne czynniki, takie jak coraz większa świadomość o korzyściach zdrowotnych płynących z oleju konopnego oraz jego wszechstronne zastosowanie w produktach do pielęgnacji osobistej, farmaceutykach, suplementach diety, żywności, napojach i przemyśle. Dodatkowo, rozwój rynku jest wspierany przez rosnącą dostępność oleju konopnego na platformach e-commerce i rozwój sektora e-commerce, zwłaszcza w gospodarkach rozwijających się. Zmieniający się styl życia i wykorzystanie oleju konopnego w produkcji paliw i farb również przyczyniają się do wzrostu wartości rynku. Obecność substytutów oleju konopnego, wysokie koszty badań i rozwoju oraz rygorystyczne przepisy dotyczące stosowania CBD w niektórych krajach mogą stanowić przeszkody dla rozwoju rynku. Obecnie, region Ameryki Północnej

dominuje na rynku oleju konopnego i prawdopodobnie utrzyma tę pozycję w przewidywanym okresie, dzięki dużemu zainteresowaniu produktami do pielęgnacji osobistej oraz żywnością i napojami na bazie oleju konopnego. Jednakże region Azji i Pacyfiku ma największe szanse na osiągnięcie najwyższego CAGR w przewidywanym okresie, dzięki dużej popularności kosmetyków przeciwstarzeniowych na bazie oleju konopnego [103][104].

1.7.1 Zastosowanie oleju konopnego do otrzymywania materiałów polimerowych

Olej z konopi należy do substancji o bardzo szerokim spektrum zastosowań. Przede wszystkim wykorzystywany jest w środkach farmaceutycznych [105], suplementach diety a także kosmetykach [106]. Jednakże to nie jedyne jego zastosowania, olej konopny wykorzystywany jest w przemyśle farbiarskim jako naturalna baza do farb, lakierów [96], a także jako surowiec do otrzymywania innych substancji takich jak min. Biopaliwa [107]. W kontekście nawozów otoczkowanych jedynie publikacja wydana w ramach prac związanych z realizacją pracy doktorskiej omawia wykorzystanie oleju konopnego jako materiału otoczki. W pracy pt. „Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers” [108] opisany został nawóz saletrzany otoczkowany olejem konopnym, sposobem bezropuszczalnikowym. Opisano zdolność oleju konopnego do autooksydacyjnej polimeryzacji bezpośrednio na granuli nawozu. W artykule zestawiono badania biodegradacji według wytycznych OECD 301F oraz zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości materiału otoczki. Ocena efektywności nawozu dokonana została w teście wodnym PN - EN 13266:2003 [108]. W innych przypadkach mówi się o wykorzystaniu olejów jako półproduktu. Możliwe jest otrzymanie biopoli, wychodząc z surowca olejowego i następnie z ich wykorzystaniem otrzymanie materiału poliuretanowego [109][110][111]. Przykład wykorzystania biopoliuretanu na bazie oleju opisany został w innej publikacji [112]. Badania dotyczą wykorzystania oleju z nasion bawełny jako jednego z surowców do otrzymania materiału otoczki nawozu granulowanego. Przedstawione w artykule prace badawcze dotyczą granulowanego mocznika oraz wykorzystania oleju z nasion bawełny. Porównano nawóz otoczkowany biopoliuretanem oraz kompozycją biopoliuretan-diatomit-krzemionka. W celu otrzymania materiału poliuretanowego modyfikowano olej w kierunku zwiększenia zawartości grup hydroksylowych, a następnie mieszano z klasycznym poliuretanem. Otrzymany nawóz oceniano pod kątem uwalniania składników odżywczych w warunkach wodnych według normy ISO 18644. Ewaluacji poddano nawóz otoczkowany 3, 5 i 7 %

materiału otoczkującego. Otrzymane wyniki pozwalają na zakwalifikowanie opisanych nawozów jako wolnouwalniające w przypadku zastosowania 7 % materiału otoczki. W artykule nie zawarto informacji dotyczących badań biodegradowalności, podkreślono natomiast istotny wpływ wykorzystania materiałów superhydrofobowych, a także ilości otoczki na profil uwalniania składników odżywczych. Bazując na dodatkowych doniesieniach literaturowych, opisujących wykorzystanie oleju sojowego [113], publikacji oraz zgłoszeniu patentowym opisującej i zastrzegającym wykorzystanie poliuretanów na bazie oleju rycynowego [114][115]. Wywnioskować można, że tok postępowania możliwy jest do odtworzenia w oparciu o olej konopny. Innym kierunkiem badań dotyczącym otrzymywania materiałów polimerowych z wykorzystaniem oleju konopnego jest pozyskiwanie żywic epoksydowych [116][117][118][119]. W dostępnych bazach danych nie znaleziono jednak przykładów wykorzystania tego typu modyfikacji do otrzymywania nawozów otoczkowanych. Jedyną znaną pracę dotyczy wykorzystania biożywic, jednak do ich otrzymania nie wykorzystano oleju, a miąższ z trzciny cukrowej [120]. Na podstawie dostępnej literatury przedmiotu można stwierdzić, że wykorzystanie oleju konopnego ogranicza się do jego modyfikacji w kierunku otrzymania biożywic epoksydowych oraz biopoliuretanów nazywanych tak przez fakt wykorzystanie właśnie oleju konopnego jako surowca. Obecnie brakuje badań dotyczących otrzymywania warstw, powłok lub materiałów utwardzonych na drodze autooksydacyjnej polimeryzacji w zakresie przeróbki chemicznej oleju konopnego.

1.8 Biodegradacja i metody oznaczania biodegradacji

Słownik Języka Polskiego PWN definiuje biodegradację jako „rozkład substancji następujący w sposób naturalny pod wpływem mikroorganizmów i enzymów”. Jest to jednak opis lakoniczny, nie w pełni oddający złożoność tego zagadnienia [121].

Biodegradacja według Słownika Terminów Statystycznych prowadzonego przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) to proces, w którym substancje organiczne ulegają rozkładowi, wskutek działalności mikroorganizmów (głównie bakterii tlenowych), do mniejszych cząstek takich jak dwutlenek węgla, woda, amoniak [122].

Słownik Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) podaje natomiast, że jest to rozpad substancji katalizowanej enzymami *in vitro* lub *in vivo*. Wyróżnia się następujące typy:

- Biodegradacja podstawowa, w której następuje zmiana struktury chemicznej substancji, powodująca utratę określonych właściwości tej substancji.

- Biodegradacja akceptowalna dla środowiska – proces degradacji zachodzący w stopniu, który pozwala na usunięcie niepożądanych właściwości związku. Często odpowiada on biodegradacji pierwotnej, jeśli produkty rozkładu odprowadzane są do środowiska w sposób korzystny.

- Biodegradacja ostateczna, w wyniku której następuje całkowity rozpad związków na całkowicie utlenione lub zredukowane proste cząsteczki, takie jak dwutlenek węgla, metan, amoniak lub woda). Należy zauważyć, że produkty biodegradacji mogą być bardziej szkodliwe niż substancja degradująca [123].

Wzrastająca świadomość społeczeństwa dotycząca zanieczyszczenia środowiska wpłynęła na rozwój badań. Głównym problemem stały się odpady polimerowe, które przez swoją długą żywotność pozostają w glebie, degradując w niej w niekorzystny sposób i pozostawiając po sobie kompletnie zdegradowane mikrocząsteczki zwane mikroplastikiem [124]. Na skutek niecałkowitego rozpadu odpadów plastikowych jego mikrocząsteczki znaleźć można niemal wszędzie, od dna mórz pod odległe śniegi Antarktydy, w glebach, rzekach, jeziorach, a przy niekorzystnych warunkach atmosferycznych potrafią być one rozdystrybuowane również w powietrzu [125][126][127]. Ich wpływ, a w szczególności narażenie na długotrwałą ekspozycję, nie jest jeszcze opisany, niemniej należy zakładać, że mogą one wywoływać efekty niepożądane [128].

Biodegradacja polimerów uzależniona jest od wielu czynników. Niektóre z nich, głównie polimery naturalne (celuloza, lignina, chitozan), wykazują pełną biodegradację w korzystnym czasowo okresie. Inne, tradycyjne materiały polimerowe pochodzące z kopalnych surowców najczęściej charakteryzują się biodegradacją, która może trwać nawet kilkaset lat (polietylen, polistyren). Nie jest to jednakże regułą. Polimery biodegradowalne można podzielić ze względu na pochodzenie na naturalne, jak i sztuczne. Warto dodać, że tworzywa sztuczne sklasyfikowane jako biodegradowalne ulegają rozkładowi w określonych warunkach. Na proces rozkładu tworzyw wpływają takie czynniki jak rozdrobnienie, ekspozycja na promieniowanie słoneczne, dostęp do tlenu, a także temperatura. Poza czynnikami środowiskowymi również właściwości fizykochemiczne substancji (zestawione w Tabeli 2) mają wpływ na jej biodegradowalność [129].

Tabela 2 Właściwości fizykochemiczne materiałów, mają wpływ na jej biodegradowalność

Czynnik	Opis
Powierzchnia	Obszar, na którym może zająć degradacja
Właściwości hydrofilowe	Zdolność mieszania z wodą
Właściwości hydrofobowe	Zdolność do odpychania wody
Struktura chemiczna	Obecność określonych wiązań chemicznych oraz grup bocznych
Masa cząsteczkowa	Masa pojedynczej cząstki polimeru
Rozkład masy cząsteczkowej	Zakres mas w materiale - tworzywa sztuczne nie są pojedynczymi, jednolitymi cząsteczkami. Mają zakres mas cząsteczkowych zależny od jednorodności łańcuchów tworzących cząsteczkę
Temperatura zeszklenia	Temperatura przejścia twardego polimeru w miękki
Temperatura topnienia	Temperatura, w której stały polimer przechodzi w stan ciekły
Moduł sprężystości	Odporność na trwałe odkształcenia mechaniczne
Krystaliczność	Stopień uporządkowania strukturalnego w polimerze
Struktura krystaliczna	Układ poszczególnych cząsteczek w polimerze krystalicznym

W sytuacji, w której długa żywotność materiału nie jest wymagana np. jednorazowe sztucce, opakowania, pożądane jest by tworzywo, z którego wykonany jest produkt uległ rozkładowi w konkretnym, relatywnie krótkim okresie. W tym celu materiały projektuje się w ten sposób, by w określonych warunkach i określonym czasie ulegały biodegradacji.

Popyt na materiały biodegradowalne jest stale wysoki poprzez wprowadzanie coraz to nowszych ograniczeń legislacyjnych. Komisja Europejska ogłosiła założenia dotyczące pozyskiwania, etykietowania, a także wykorzystywania tworzyw biodegradowalnych w Europejskim Zielonym Ładzie (European Green Deal), Planie działania gospodarki obiegu zamkniętego (circular economy action plan) oraz strategii zarządzania tworzywami sztucznymi (plastics strategy). W ramach założeń Unii Europejskiej tworzywa biodegradowalne mają przyczynić się do zrównoważonej gospodarki tworzywami sztucznymi poprzez:

- lepsze zrozumienie tych materiałów i wyjaśnienie jakie korzyści dla środowiska mogą przynieść tworzywa sztuczne, w jakich warunkach i zastosowaniach,
- kierowanie obywatelami, władzami publicznymi i przedsiębiorstwami w ich polityce, decyzjach zakupowych lub inwestycyjnych,

- zapobieganie różnicom na poziomie krajowym i fragmentacji rynku poprzez promowanie wspólnego zrozumienia w całej UE w zakresie produkcji i stosowania tych tworzyw sztucznych.

Komunikat w sprawie ram polityki UE w zakresie tworzyw sztucznych pochodzenia biologicznego, biodegradowalnych i nadających się do kompostowania nie jest prawnie wiążący. Zawiera wyjaśnienia dotyczące biopochodnych, biodegradowalnych i nadających się do kompostowania tworzyw sztucznych oraz określa warunki gwarantujące, że ogólny wpływ ich produkcji i konsumpcji na środowisko jest pozytywny.

Obecnie nie ma obowiązującego prawa UE, które w kompleksowy sposób odnosiłoby się do biopochodnych, biodegradowalnych i nadających się do kompostowania tworzyw sztucznych. Istnieją dwa szczególne prawa z częściowymi celami w tym temacie: Dyrektywa w sprawie tworzyw sztucznych jednorazowego użytku (Directive on single-use plastics) oraz dyrektywa w sprawie toreb plastikowych (Directive on plastic bags) [130].

Ponad to w 2019 roku wprowadzone zostało w życie nowe rozporządzenie nawozowe Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003. Rozporządzenie to jest szczególnie istotne, ponieważ opisuje zasady stosowania tworzyw biodegradowalnych w kompozycjach nawozowych.

W rozporządzeniu zapisano: 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.

Przy jednoczesnym zastrzeżeniu:

„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.”

Obecnie zapisy dyrektywy 2019/1009 nie określają jednoznacznie metod, którymi należy się posługiwać, jednakże określają datę wprowadzenia testów oraz ich podstawowe wymagania. Jako ostateczną datę przekazania kryterium biodegradowalności przyjęto 16 lipca 2024 roku.

Rozporządzenie to, w obecnym brzmieniu przewiduje, że dobrane kryteria oceny pozwolą na obiektywną ocenę materiałów, których parametry fizykochemiczne powinny spełniać 3 warunki:

a) dany polimer poprzez procesy fizycznego i biologicznego rozkładu w naturalnych warunkach glebowych i w środowisku wodnym ma ostatecznie ulegać rozkładowi wyłącznie do dwutlenku węgla, biomasy i wody,

b) co najmniej 90 % węgla organicznego danego polimeru ma ulegać biodegradacji do w/w produktów w ciągu maksymalnie 48 miesięcy od zakończenia okresu uwalniania składników pokarmowych,

c) stosowane polimery nie prowadzą do akumulacji tworzyw sztucznych w środowisku.

Na chwilę powstawania tej pracy (26.02.2024r.), nowe regulacje dotyczące metody oceny biodegradowalności nie zostały zaproponowane [2].

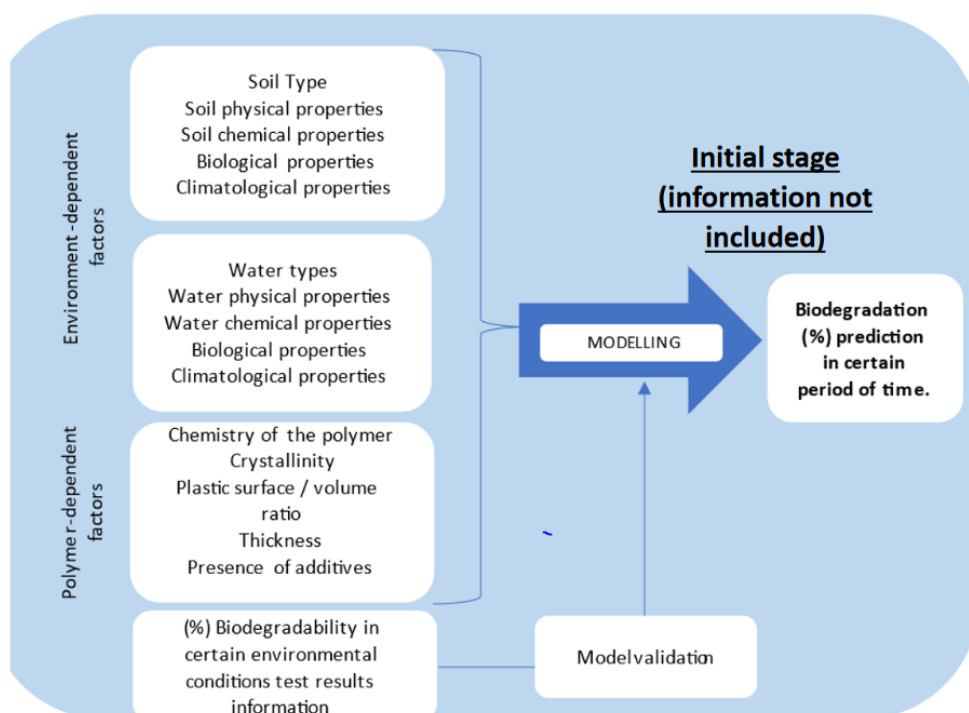
Niektóre efekty prac Komisji Europejskiej udostępnione są na portalu circabc.europa.eu, portal ten jest platformą wymiany danych dla instytucji europejskich. W chwili powstawania tego rozdziału (20.10.2023 r.) KE opracowała pierwszy raport okresowy dotyczący metody oceny biodegradacji. W raporcie tym szczególną uwagę poświęcono materiałom wpisującym się w 9 kategorię materiałów składowych (CMC 9): Polimery inne niż polimerowe składniki pokarmowe. Są to przede wszystkim powłoki nawozów otoczkowanych, a także folia ściółkowa.

W pierwszej części dokumentu wytłumaczone zostały kwestie semantyczne biodegradacji, a także opisany został rynek materiałów wykorzystywanych przy produkcji tego typu składników. Druga część raportu opisuje biodegradację polimerów oraz czynniki środowiskowe mające wpływ na biodegradację. W trzeciej części dokumentu przedstawiona została konkretna literatura naukowa, która opisuje przykłady biodegradacji w zależności od środowiska, w której następuje.

W obecnej chwili prace komisji trwają, ostatnim jej efektem było stworzenie dokumentu opisującego wykorzystanie istotnych polimerów jako otoczki lub jako dodatku nawozowego

na terenie Unii Europejskiej. W raporcie tym uwzględniono również obecnie wykorzystywane materiały nie biodegradowalne – Rysunek 13.

Kolejne prace KE dotyczą opracowania metody oceny biodegradowalności materiałów wykorzystywanych w rolnictwie. Obecne prace opierają się na modelowaniu warunków i założeń do końcowego testu oceny biodegradacji. W pracach tych do kalibracji głównych parametrów modelu uwzględnia się takie dane jak: pH, temperatura, stosunek węgla do azotu C/N, rodzaj polimeru, forma materiału (proszek, folia, inne), a także ilość masy, która uległa rozpadowi w przeliczeniu na węgiel oraz procent biodegradacji.



Rysunek 13 Schemat pracy KE nad doborem metody oceny biodegradacji

W rozważaniach końcowych postanowione zostało, że:

- Model oceny nie będzie wiarygodny dla materiałów, dla których nie przeprowadzono wcześniejszego symulowanego badania w celu uzyskania krzywej biodegradacji w znormalizowanych warunkach.

- Model będzie narzędziem do przewidywania biodegradacji w warunkach glebowo-wodnych innych niż znormalizowane, z uwzględnieniem tylko parametrów zależnych od środowiska, które można zmierzyć w typowym badaniu biodegradacji.

- W przypadku produktów nawozowych, polimery nie są obecnie produkowane z materiałów biodegradowalnych. W takim razie mówimy o potencjalnie biodegradowalnych materiałach i o tym, jak ten potencjalny materiał zachowywałby się w regionach UE.

W momencie realizowania zadań w ramach pracy doktorskiej, ostateczna metoda ewaluacji materiałów biodegradowalnych do zastosowania w rolnictwie nie została zaproponowana, w związku z tym faktem jako przedmiot badań wybrano dwie metody oceny obecne w katalogach usług laboratoriów akredytowanych. Do wstępnej oceny wytypowano badania wykonywane według OECD 301F „Manometric Respirometry”, metodą C.4-D ujętą w „Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalają metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz. U. L 142 z 31.05.2008, s.1)”. Wybrana metoda badań polega na oznaczeniu podatności na rozkład biologiczny substancji organicznych. Wartość procentową biodegradacji oblicza się na podstawie analizy zużytego tlenu. Badanie prowadzone jest w środowisku wodnym. Druga metoda wykorzystana w realizacji prac to ISO 17556:2019 „Tworzywa sztuczne - Oznaczanie całkowitej biodegradowalności tlenowej tworzyw sztucznych w glebie poprzez pomiar zapotrzebowania na tlen w respirometrze lub ilości wydzielanego dwutlenku węgla”. Badanie przebiega w środowisku zbliżonym do rzeczywistego, w trakcie oznacza się podatność na biodegradację tlenową w środowisku glebowym metodą respirometrii manometrycznej.

1.8.1 Oznaczanie biodegradacji według normy ISO 17556:2019

Norma ISO 17556:2029 przedstawia procedurę ustalania całkowitej zdolności biodegradacji aerobowej tworzyw sztucznych w glebie, która polega na mierzeniu zapotrzebowania na tlen przy użyciu zamkniętego respirometru lub określaniu ilości uwalnianego dwutlenku węgla. Celem tej metody jest zapewnienie najwyższego poziomu biodegradacji przez regulowanie wilgotności gleby wykorzystywanej w testach. Jeśli jako inokulum używa się nieprzygotowywanej gleby, test ten symuluje procesy biodegradacji, które zachodzą w naturalnym środowisku. Jeśli używa się gleby wcześniej standaryzowanej, metoda ta może być stosowana do badania potencjalnej biodegradowalności testowanego materiału.

Opisywana w normie procedura może służyć do oznaczania różnych materiałów polimerowych w tym:

- polimerów naturalnych, syntetycznych, ich kopolimerów lub ich kombinacji;
- tworzyw sztucznych, które zawierają elementy dodatkowe, na przykład plastyfikatory lub środki barwiące;
- polimerów, które są rozpuszczalne w wodzie.

Przedstawiona w normie metoda nie jest odpowiednia do oceny biodegradacji materiałów, które spowalniają rozwój mikroorganizmów glebowych. Jeśli testowany materiał hamuje ów rozwój, można użyć niższego stężenia testowanego materiału lub innego rodzaju gleby.

Badanie określające biodegradację testowanego materiału prowadzi się w zamkniętym układzie, najczęściej butelkach. Badany materiał miesza się z glebą i pozostawia na określony czas, w trakcie mierzy się zużycie tlenu (BOD) lub ilość wydzielonego CO₂. BOD można określić na przykład poprzez mierzenie ilości tlenu potrzebnego do utrzymania stałej objętości gazu w kolbie respirometru lub poprzez automatyczne lub ręczne mierzenie zmian objętości lub ciśnienia. Stopień biodegradacji, wyrażony w procentach, określa się poprzez porównanie BOD z teoretycznym zapotrzebowaniem na tlen (ThOD) lub poprzez porównanie ilości wydzielonego dwutlenku węgla z teoretyczną ilością (ThCO₂). Podczas prowadzenia testu należy wziąć pod uwagę wpływ możliwych procesów nitryfikacji na BOD. Normalny okres testu wynosi sześć miesięcy, jednakże test można skrócić lub przedłużyć, przy czym całkowity okres testu nie powinien przekraczać dwóch lat.

Procedura opisana w tekście normy zawiera informacje dotyczące warunków prowadzenia testu, wymagane odczynniki, a także spis potrzebnego sprzętu. Opisana została

również szczegółowa procedura prowadzenia testu, sposób przygotowania gleby, sposób przygotowania próbek i materiałów referencyjnych. W normie zawarte są wzory i sposób przeliczania wyników. W dokumencie znajdują się także załączniki, które pomagają zrozumieć i zaimplementować metodę w badaniach. W załącznikach tych znajdują się m.in. opis zasad respirometrii manometrycznej, przykład systemu do pomiaru wydzielonego CO₂, przykład metody pozwalającej określić ilość wydzielonego CO₂, informacje dotyczące teoretycznego zapotrzebowania na tlen (ThOD), przykład z oznaczania ilości oraz masy cząsteczkowej materiału (który pozostał na koniec testu i nie uległ biodegradacji), a także przykład testu długoterminowego [120].

1.8.2 Oznaczanie biodegradacji według wytycznych OECD 301

Wytyczne OECD 301 dotyczące testowania substancji chemicznych pod kątem ich zdolności do biodegradacji zaimplementowane zostały przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD). Wytyczne te są alternatywą dla normy PN-EN ISO 9408 Jakość wody – oznaczanie całkowitej tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym; Metoda z oznaczaniem biochemicznego zapotrzebowania tlenu w zamkniętym respirometrze.

Metoda opisana w dokumencie polega na pomiarze zużytego tlenu lub wydzielonego dwutlenku węgla z układu testowego. Założenia metody opierają eksperyment na 28-dniowym teście prowadzonym w warunkach wodnych. W dokumencie opisane zostało 6 metod, które oznaczone zostały literami od A do F:

- OECD 301A - Test potencjalnej biodegradacji:

Polega na pomiarze spadku stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (DOC) w czasie. Przede wszystkim używany do oceny szybkości i stopnia biodegradacji substancji w warunkach laboratoryjnych.

- OECD 301B – Test potencjalnej biodegradacji:

W teście mierzy się ilość CO₂ wydzielanego podczas biodegradacji substancji. Jego przeprowadzenie umożliwia ocenę całkowitej mineralizacji związku.

- OECD 301C – Test potencjalnej biodegradacji:

Test opracowany przez Japoński Instytut Technologii Przemysłowej (MITI). W badaniu mierzy się zużycie tlenu oraz ilość wydzielonego CO₂.

- OECD 301D – Test potencjalnej biodegradacji: Zamknięty test butelkowy:

W teście mierzy się biodegradację przez analizę spadku stężenia tlenu rozpuszczonego w zamkniętej butelce. Jest to test długoterminowy, trwający zwykle około 28 dni.

- OECD 301E – Test gotowości biodegradacji: Modyfikowany test OECD:

Jest badaniem podobnym do testu 301D, jednakże używa się w nim innej techniki do mierzenia spadku tlenu.

- OECD 301F – Test potencjalnej biodegradacji: Manometryczny test w butelce z zamkniętą pętlą: W teście wykorzystuje się manometrię do mierzenia spadku ciśnienia tlenu w zamkniętym systemie, co pozwala na ocenę biodegradacji.

Do przeprowadzenia badań potencjalnej biodegradowalności otrzymywanych podczas realizacji prac materiałów wybrano metodę OECD 301F.

Test OECD 301F to metoda oceny biodegradacji, która skupia się na monitorowaniu spadku stężenia tlenu w zamkniętym systemie zawierającym badaną substancję. Podczas tego testu kluczowym elementem jest ocena zdolności mikroorganizmów do konsumpcji tlenu podczas procesu rozkładu badanej substancji. Do mierzenia zmian w zużyciu tlenu stosuje się manometry, które rejestrują zmiany ciśnienia w butelkach. Obniżenie ciśnienia jest bezpośrednim wskaźnikiem zużycia tlenu przez mikroorganizmy.

W kontekście warunków, w jakich przeprowadza się test OECD 301F, kluczowe znaczenie ma inokulum, czyli źródło mikroorganizmów. Zwykle wykorzystuje się do tego osad czynny lub inną mieszanę mikroorganizmów pochodzących z naturalnych środowisk, takich jak woda rzeczna czy ścieki. Aby zapewnić optymalne warunki dla aktywności mikroorganizmów, niezbędna jest kontrola temperatury i pH środowiska testowego. Standardowy czas trwania tego testu to 28 dni, co pozwala na dokładną ocenę stopnia biodegradacji badanej substancji [121].

2 Część badawcza

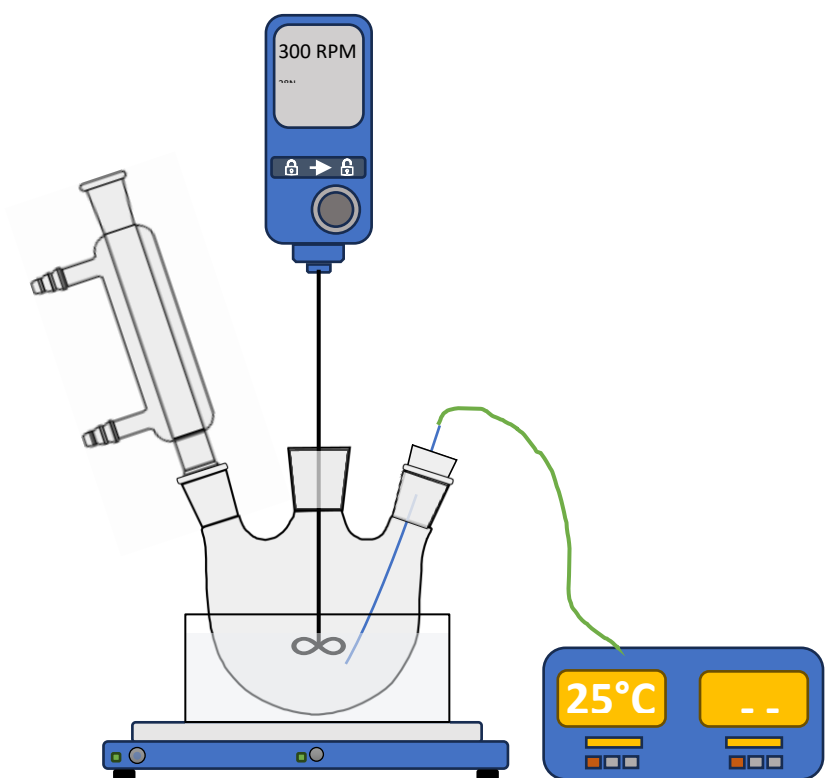
2.1 Metody

2.1.1 Synteza materiałów

2.1.1.1 Modyfikacja ligniny estryfikacja i eteryfikacja

- Estryfikacja ligniny bezwodnikami kwasów karboksylowych

Proces estryfikacji ligniny wykonano w kolbie trój szyjnej według następującej procedury: 20 g ligniny rozpuszczono w 80 g pirydyny. Kolejno dodano 20 g odpowiedniego bezwodnika kwasowego i mieszano przez 24 h. Równocześnie w zlewce przygotowano 500 ml 1 % roztworu kwasu solnego, który schłodzono do temperatury 0 °C. Zawartość kolby ostrożnie wlano po bagietce do zlewki z roztworem kwasu solnego. Wytrącony osad odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Cały proces prowadzono w temperaturze otoczenia. Wytrącony polimer odfiltrowano i przemywano wodą do obojętnego pH, kontrolując pomiar kropli przesączu z wykorzystaniem uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Otrzymany polimer suszono atmosferycznie do ustalenia stałej masy. Informacje dotyczące parametrów wykonanych prób zebrano w rozdziale dotyczącym wyników. Schemat aparatury wykorzystanej do syntez estryfikacji ligniny przedstawiony został na Rysunek 14.

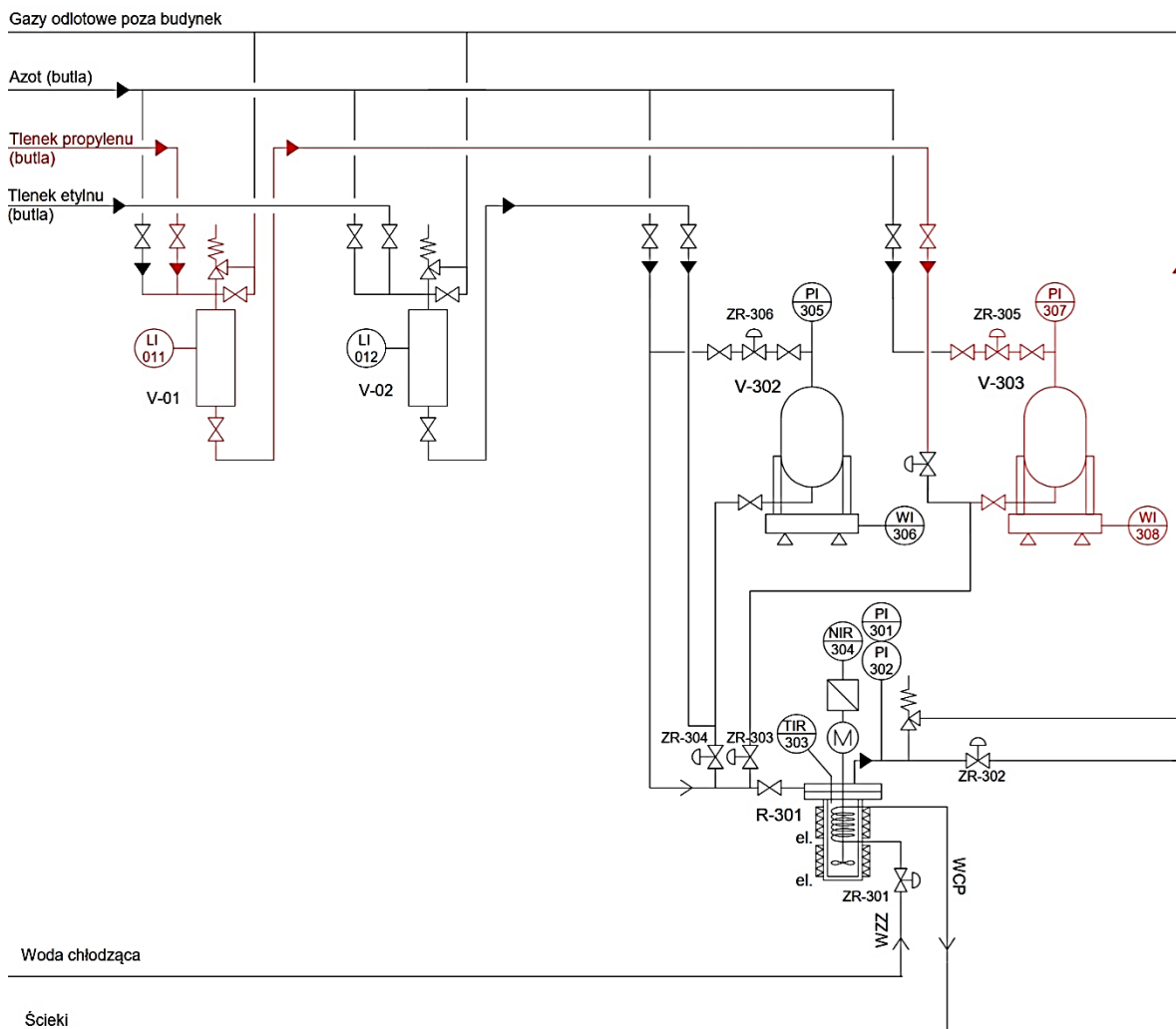


Rysunek 14 Schemat aparatury wykorzystanej do syntez modyfikowanych lignin na drodze estryfikacji

- Eteryfikacja ligniny tlenkiem propylenu i tlenkiem etylenu

Procesy oksyalkilenowania wykonano z wykorzystaniem instalacji ciśnieniowej wyposażonej w autoklaw o poj. 2 dm³ (R-301) oraz zaopatrzone w automatyczny układ sterujący i kontrolno-pomiarowy. Schemat aparatury wykorzystanej do syntez eteryfikacji przedstawiono poniżej Rysunek 15.

Proces eteryfikacji ligniny wykonano według następującej procedury: Do 150 g ligniny zmieszanej z katalizatorem (43 % r-r NaOH) dodawano tlenku propylenu oraz opcjonalnie tlenku etylenu w zadanej ilości. Mieszaninę, podgrzewano stopniowo przy ciągłym mieszaniu, tak aby ciśnienie w reaktorze nie przekraczało 600-700 kPa. Następnie mieszaninę utrzymywano w stałej temperaturze (wygrzewanie) obserwując spadki ciśnienia świadczące o reaktywności układu. Otrzymany produkt nie wymagał oczyszczania. Informacje dotyczące parametrów wykonanych prób zebrano w rozdziale dotyczącym omówienia wyników.

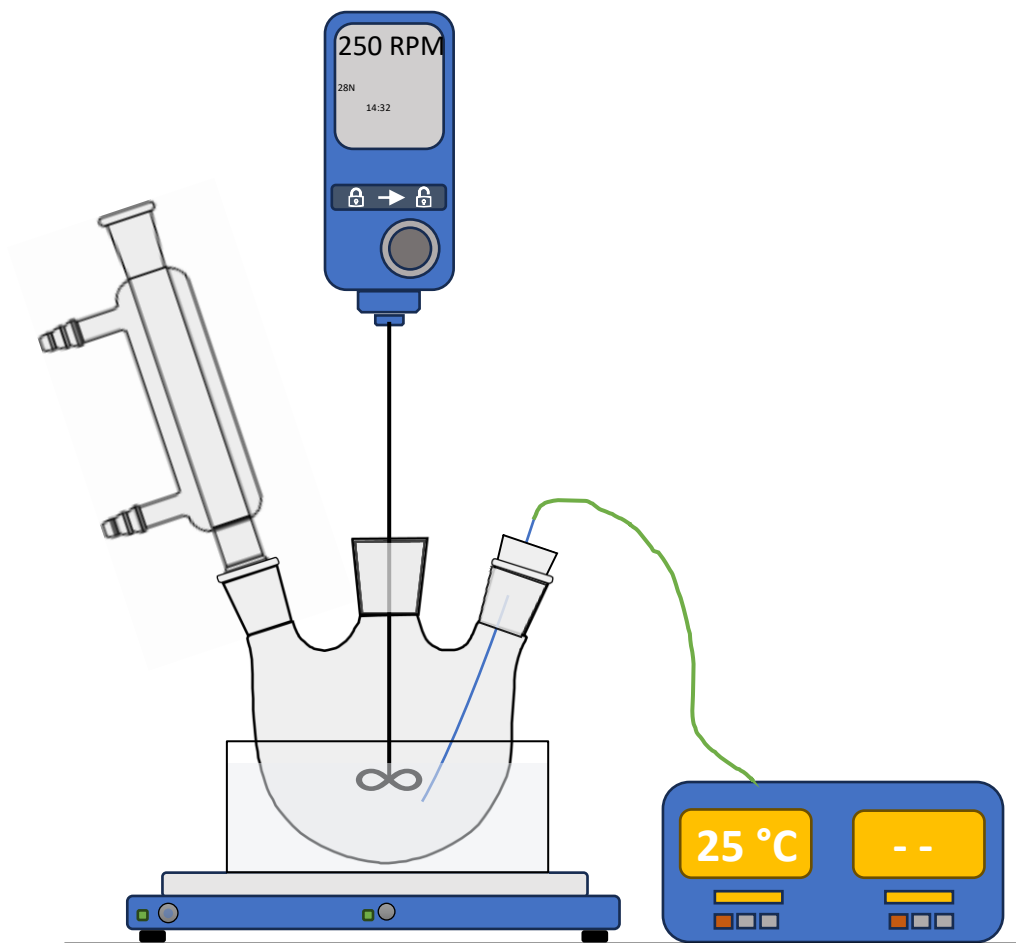


Rysunek 15 Schemat instalacji wykorzystanej do syntez modyfikowanych lignin na drodze estryfikacji

2.1.1.2 Modyfikacja celulozy – estryfikacja

W reaktorze szklanym przygotowano 40 % r-r celulozy. W tym celu do 25 g celulozy dodano 37,5 g kwasu octowego. Następnie do tego roztworu dodano 134 g kwasu octowego z dodatkiem 2,5 ml kwasu siarkowego(VI) i całość mieszano przez minutę, kolejno dodano 135 g bezwodnika octowego. W przypadku otrzymywania CAB i CAP do modyfikacji wykorzystano mieszaniny bezwodnika octowego z bezwodnikiem ftalowym lub butanowym w stosunku 1:1. Mieszaninę, mieszano przez 120 min. Na koniec dodano 46 g kwasu octowego. Cały proces prowadzono w temperaturze otoczenia. Mieszaninę przelano do wody i odfiltrowano produkt pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany ester celulozy przemywano wodą do obojętnego pH, kontrolując pomiar przesącza z wykorzystaniem uniwersalnego papierka wskaźnikowego. Modyfikowany materiał suszono atmosferycznie. Informacje dotyczące parametrów

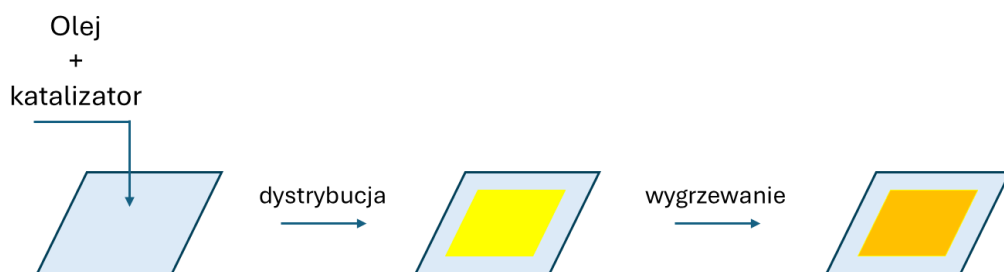
wykonanych prób zebrano w rozdziale dotyczącym wyników. Schemat aparatury wykorzystanej do syntez estryfikacji celulozy przedstawiony został na Rysunek 16.



Rysunek 16 Schemat aparatury wykorzystanej do syntez modyfikowanej celulozy na drodze estryfikacji

2.1.1.3 Modyfikacja oleju konopnego

Prace badawcze dotyczące modyfikacji oleju konopnego ukierunkowane były na dobranie układu katalitycznego oraz temperatury prowadzenia procesu. Prace te wykonywane były na podłożu szklanym o wymiarach 5x5 cm, schemat postępowania przedstawiono na Rysunek 17. Ocenie podlegał czas utwardzania warstw naniesionych z mieszaniny oleju i odpowiednich katalizatorów. W tym celu 1 g mieszaniny oleju z katalizatorem rozprowadzany był za pomocą aplikatora na powierzchni szklanego podłoża, a następnie wygrzewany w określonych wartościach temperatury. Mierzono czas, aż do całkowitego utwardzenia materiału. Informacje dotyczące parametrów wykonanych prób zebrano w rozdziale dotyczącym wyników.



Rysunek 17 Schemat eksperymentu z utwardzaniem oleju konopnego

2.1.2 Charakterystyka materiałów

2.1.2.1 Analiza FT-IR

Badania metodą FT-IR przeprowadzono w oparciu o normę PN-ISO 6286 „Spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa. Terminologia, informacje ogólne, aparatura” i wewnętrzną procedurę badawczą Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” o nr: BA-AG/PB-05 pt.: „Procedura ogólna badania próbek z zastosowaniem spektrometrii FT-IR”. Spektroskopia FT-IR była prowadzona w trybie transmisyjnym w zakresie 4000 – 550 cm^{-1} , rozdzielczości 4 cm^{-1} i 16 skanach, wobec widma powietrza, przy zastosowaniu pastylek KBr zawierających około 1 % substancji badanej. Widma ATR-FTIR dla próbek ciekłych były wykonywane w trybie odbiciowym w zakresie 4000 – 550 cm^{-1} , rozdzielczości 4 cm^{-1} i 64 skanach wobec widma powietrza. Analizy wykonane zostały z wykorzystaniem spektrometru FT-IR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic i TQ Analyst, firmy THERMO Scientific, oprogramowaniem Omnic i TQ Analytic. Do przygotowania próbek użyta została prasa hydrauliczna oraz pastylkarka firmy SPECAC.

2.1.2.2 Chromatografia żelowa

Badania wykonano zgodnie z metodyką wewnętrzną procedurą badawczą Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” o nr: BA-AB/MB-1 pt.: „Badanie polimerów rozpuszczalnych w THF z detekcją RI” będącej załącznikiem do wewnętrznej procedury badawczej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” o nr: BA-AB/SPO-02 pt.: „Ogólne zasady analizy metodą chromatografii żelowej GPC”.

Około 50 mg badanej próbki odważono w kolbie miarowej na 10 ml i uzupełniono do kreski tetrahydrofuranem.

Analizy wykonane zostały z wykorzystaniem pompy L-7100 firmy Merck Hitachi z degazerem marki Knauer i ręcznym zaworem dozującym o pojemności pętli 20 μl . Układ zaopatrzony był w detektor refraktometryczny Viscotek VE 3580 oraz kolumny Plgel MiniMIX E 3 μm 250 x 4.6 mm firmy Polymer Laboratories.

Oznaczenie przeprowadzone zostało w warunkach chromatograficznych:

kolumna: szeregowo połączona przedkolumna i 2 kolumny Plgel MiniMIX E3
250 x 4.6 mm (Polymer Laboratories)
temp. kolumny: temperatura otoczenia
eluent: tetrahydrofuran (THF)
przepływ: 0.3 ml/min
program: elucja izokratyczna
detektor: refraktometryczny 35°C

2.1.2.3 Analiza termiczna DSC i TG

Pomiary DSC dla $m_s \sim 10$ mg próbki analitycznej w naczynku pomiarowym Al 40 ml z perforowaną przykrywką (0,5 mm), w dynamicznej ($50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) atmosferze azotu w zakresie temperatury od -60 do ~ 200 °C, przy szybkości ogrzewania $b = 10$ °C $\cdot\text{min}^{-1}$. Oznaczenia wykonano z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowo Mettler Toledo DSC-822, termowagi Mettler Toledo TGA 2 w systemie termoanalitycznym STAR^e oraz wagi analitycznej Mettler Toledo AG-285

Pomiary termogravimetryczne TG dla $m_s \sim 5$ mg próbki analitycznej w naczynku pomiarowym Pt 70 μl w zakresie temperatury od 30 do 800 °C, przy szybkości ogrzewania $\beta = 20$ °C $\cdot\text{min}^{-1}$, w dynamicznej ($100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) atmosferze azotu lub powietrza. Stosowano termowagę Mettler Toledo TGA 2 w systemie termoanalitycznym STAR^e oraz wagę analityczną Mettler Toledo AG-285.

2.1.2.4 Pomiary rozpuszczalności, parametru lepkości i gęstości

Rozpuszczalność lepkość oraz gęstość oznaczono dla materiałów z grup modyfikowanych lignin i modyfikowanej celulozy. Rozpuszczalność zbadano poprzez przygotowanie 20 % roztworów danego materiału w określonym rozpuszczalniku. Zmiany określano wizualnie na podstawie obserwacji czy (i w jakim stopniu) materiał rozpuszczał się podczas mieszania w temperaturze pokojowej.

Pomiaru parametru lepkości dynamicznej prób ciekłych wykonano przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego Haake VT-5. Pomiarów lepkości dynamicznej dokonywano w termostatowanym naczyniu pomiarowym o pojemności 150 ml, przy prędkości mieszania

wynoszącej 60 obr./min w temperaturze 25 °C, stosując wrzeciono R2. Pomiar powtórzono 2 razy dla każdej próby.

Gęstość roztworów oznaczona została użyciu areometru w cylindrze miarowym. Pomiar powtórzono 2 razy dla każdej próby.

2.1.2.5 Analiza elementarna

Analiza elementarna sprowadzała się do oznaczeń azotu w próbkach wodnych. Zawartość azotu dla próbek ciekłych oznaczono w oparciu o wewnętrzną procedurę badawczą Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” nr: BA-AD/PB-39 pt.: „Oznaczanie zawartości azotu metodą analizy elementarnej z detekcją chemiluminescencyjną”. Po wprowadzeniu próbki do aparatu ulega ona spalaniu w temperaturze 1100 °C w specjalnie zaprojektowanej rurze kwarcowej. Wszystkie chemicznie i amonowe związki azotu konwertowane są poprzez utlenianie w wysokiej temperaturze w tlenek azotu (NO). Powstały tlenek azotu (NO) jest mieszany z ozonem (O₃) wytwarzając wzbudzony dwutlenek azotu NO₂. Podczas rozpadu tej wzbudzonej molekuly emitowane jest światło odbierane przez fotopowielacz. Ta chemiluminescencyjna emisja jest miarą ilości azotu w próbce.

2.1.2.6 Oznaczanie liczby jodowej

Oznaczenia liczby jodowej wykonano metodą Kaufmanna wg wewnętrznej procedury badawczej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” nr: BA-AD/SPO-17 pt.: „Oznaczanie liczby jodowej”.

Odważono odpowiednią ilość próbki w kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem. Próbkę rozpuszczono w 10 ml chloroformu, dodano 25 ml roztworu Kaufmanna i zamknięto zwilżonym jodkiem potasu korkiem. Zawartość kolby wymieszano i umieszczono w ciemnym miejscu na 15 min. Po tym czasie dodano 20 ml roztworu jodku potasu i 50 ml wody (przepłukując korek częścią tej wody). Zawartość miareczkowano tiosiarczanem sodowym, mieszając ciągle do uzyskania słomkowożółtej barwy. Następnie dodano ok. 1 ml skrobi i miareczkowano dalej do całkowitego odbarwienia się próbki. Wykonano dwie próby ślepe, jedną na początku, a drugą na końcu badania.

$$L_I = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,01269 \times 100 \times f}{m} = \frac{(V_1 - V_2) \times 1,269 \times 100 \times f}{m}$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu Na_2SO_3 zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby, ml

V_2 – objętość roztworu Na_2SO_3 zużyta na zmiareczkowanie próbki, ml

m – masa odważki, g

0,01269 – ilość gramów jodu odpowiadająca 1 ml roztworu tiosiarczanu sodowego

$c = 0,1000$ mol/l, g/ml

f – faktor 0,1000 mol/l roztworu tiosiarczanu sodowego

2.1.3 Badania biodegradacji

2.1.3.1 OECD 301F

Badanie respirometrii manometrycznej wykonano na podstawie wytycznych OECD 301F „Manometric Respirometry” i metodą C.4-D ujętą w „Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalającego metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz. U. L 142 z 31.05.2008, s.1)”. Niniejsza metoda badań polega na oznaczeniu podatności na rozkład biologiczny substancji organicznych. Wartość procentową biodegradacji oblicza się na podstawie analizy zużytego tlenu. Ilość tlenu pobrana przez mikroorganizmy podczas biodegradacji substancji badanej, skorygowana o pobór w równoległej ślepej próbie z inokulum, jest wyrażana jako procent Teoretycznego Zapotrzebowania Tlenu lub Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu. Teoretyczne Zapotrzebowanie Tlenu obliczono na podstawie składu pierwiastkowego próbki oznaczonego zgodnie z wewnętrzną procedurą badawczą Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” nr: BA-AD/PB-11 pt.: „Oznaczanie zawartości azotu, węgla, wodoru i siarki metodą mikroanalizy elementarnej”.

Oznaczenia wykonano z wykorzystaniem analizatora elementarnego Vario Micro Cube, mikrowagi Sartorius MC5 oraz tygli cynowych. Oznaczenia BZR wykonano za pomocą systemu Sensomat firmy LOVIBOND®. Dodatkowo wykorzystana została szafa termostatyczna, waga analityczna, suszarka SLN 15 ECO oraz wielofunkcyjny przyrząd CX-551 zaopatrzone w elektrodę pH, elektrodę tlenową.

2.1.3.2 ISO 17556

Badanie próbek materiału badanego przeprowadzono według wytycznych ISO 17556:2019 „Tworzywa sztuczne - Oznaczanie całkowitej biodegradowalności tlenowej tworzyw sztucznych w glebie poprzez pomiar zapotrzebowania na tlen w respirometrze lub ilości wydzielanego dwutlenku węgla”. Metoda ma na celu uzyskanie optymalnego tempa biodegradacji materiału z tworzywa sztucznego w badanej glebie poprzez kontrolowanie wilgotności badanej gleby oraz określenie ostatecznej biodegradowalności materiału. Tworzywo sztuczne, które jest jedynym źródłem węgla i energii, umieszcza się w glebie. Następnie określa się ilości poboru tlenu w butelce (BZT) lub ilość wydzielanego dwutlenku węgla.

Wartość procentową biodegradacji oblicza się na podstawie pomiaru ilości zużytego tlenu w butelce z badaną substancją skorygowaną o pobór w równoległej ślepej próbie z wyrażoną jako stosunek procentowy do teoretycznego zapotrzebowania na tlen (ThOD) lub porównując ilość wydzielanego dwutlenku węgla z ilością teoretyczną (ThCO₂). Zwykle czas trwania badania wynosi 6 miesięcy. Badanie można skrócić lub wydłużyć aż do osiągnięcia fazy plateau, lecz nie dłużej niż 2 lata.

Zastosowane materiały odniesienia:

Lp.	Nazwa	Numer CAS	Nazwa IUPAC	Wzór sumaryczny	Data ważności
1	Mikroceluloza cz.d.a.	9004- 34-6	Microcrystalline cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	12/2024

Oznaczenie Biologicznego Zapotrzebowania na Tlen wykonano z wykorzystaniem systemu Sensomat OxiTop. Do badań dodatkowo użyto szafę termostatyczną wraz z termoparą, wagę analityczną, suszarkę SLN 15 ECO. Jako podłoże zakupiono certyfikowaną glebę w firmie Lufta Speyer.

Badania prowadzono w zamkniętych butelkach. Ilość podłoża w każdym układzie wynosiła 100 g gleby. Ilość próbki badanej/materiału odniesienia wynosiła 100 mg. Zawartość wody dostosowano do 50 % całkowitej zdolności zatrzymania wody przez glebę.

W butelkach dla substancji badanej umieszczono glebę na dnie i dodano materiał badany w postaci proszku. Materiał badany był jednorodnie wymieszany z glebą. Próby ślepe zawierały tylko glebę.

Inkubacja następowała w warunkach ograniczonego światła przez 100 dni w temperaturze 25 ± 1 °C. W określonych dniach uzupełniano ubytek wody i dokonywano zmiany pochłaniacza wilgotności. Pomiar rejestrowano automatycznie co 24 h.

Na podstawie uzyskanych wyników poboru tlenu w danych układach, dokonano oceny podatności na rozkład biologiczny badanych substancji w środowisku glebowym, korzystając ze wzoru:

$$D_t = \frac{B_{Tt} - B_{Bt}}{T \times \rho_T} \times 100$$

gdzie:

D_t procentowa biodegradacja badanego materiału w czasie t ;

B_{Tt} BZT kolby zawierającej badany materiał w czasie t , w miligramach na kilogram badanej gleby, obliczony przez podzielenie zmierzonego zużycia tlenu, w miligramach, przez ilość badanej gleby, w kilogramach;

B_{Bt} BZT ślepej kolby kontrolnej w czasie t , w miligramach na kilogram badanej gleby;

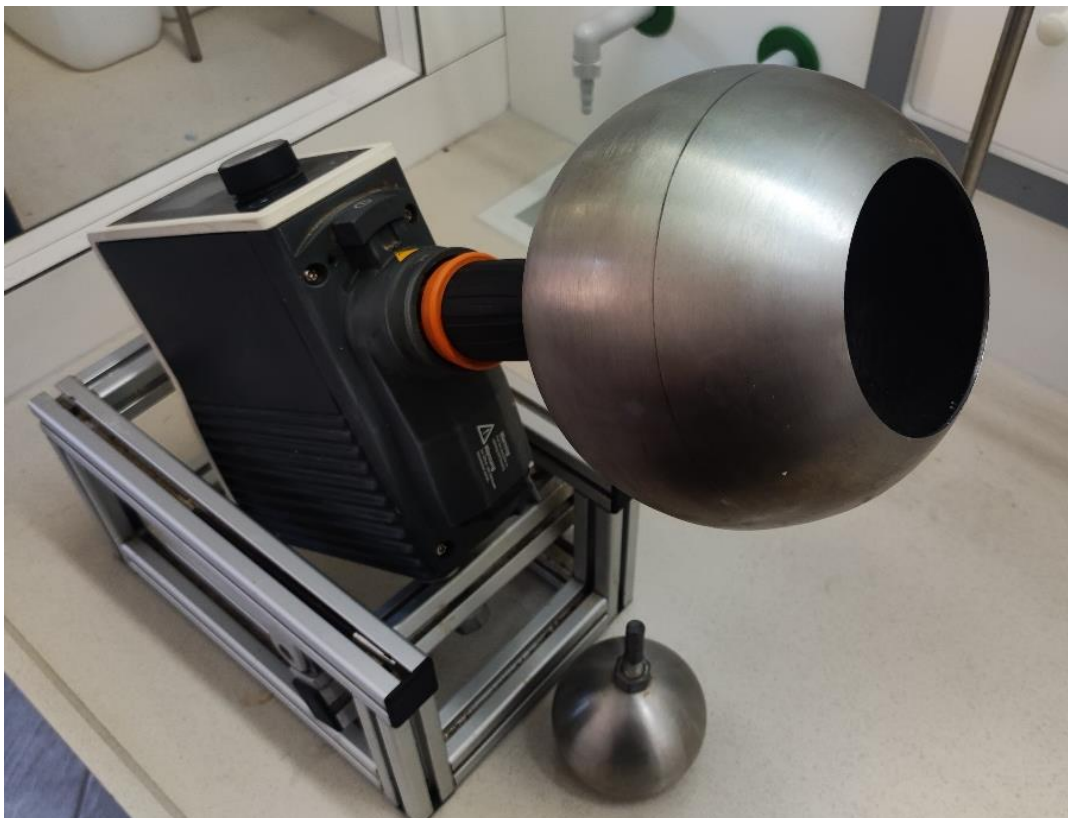
ρ_T stężenie badanego materiału w mieszaninie reakcyjnej, w gramach na kilogram badanej gleby;

T ThOD, w miligramach na gram badanego materiału.

2.1.4 Otoczkowanie nawozów granulowanych w bębnie laboratoryjnym

W trakcie realizacji badań modyfikowane polimery naturalne nanoszone były z roztworu przez natrysk w bębnie obrotowym. Na Rysunek 18 przedstawiono skonstruowany na potrzeby pracy aparat do nanoszenia polimerów z roztworu przez natrysk. Aparatura do nanoszenia warstw polimerowych na ziarno nawozu granulowanego składa się z bębna wykonanego ze stali nierdzewnej o pojemności 1,6 l i średnicy otworu $d=10$ cm. Bęben umocowany na ramieniu przyłączonym do mieszadła wolnoobrotowego, ustawiony jest pod kątem 30° do podłoża. Grzanie układu odbywało się przy pomocy czaszy grzejnej, umiejscowionej poniżej bębna. Kontrola temperatury prowadzona była poprzez odczyt termopary zamocowanej przy krawędzi bębna, sprzężonej z autotransformatorem odpowiedzialnym za regulację mocy grzania czaszy grzewczej. Próby otoczkowania prowadzone były z dodatkowym nadmuchem azotu skierowanego centralnie na złożę. Materiał otoczkujący nanoszony był metodą natryskową. W tym celu najpierw sporządzano roztwór zawierający odpowiednie stężenie danego materiału, a następnie porcjami

natryskiwano go na ziarno nawozu, poruszające się w bębnie przy ustalonych warunkach temperatury i prędkości mieszania. Informacje dotyczące parametrów wykonanych prób zebrano w rozdziale dotyczącym wyników.



Rysunek 18 Zdjęcie laboratoryjnego zestawu do otoczkowania nawozów granulowanych wykonanego w Ł-ICSO

2.1.5 Testy efektywności nawozów

2.1.5.1 Standardowy wodny test na uwalnianie składników odżywczych wg normy ISO 21263:2017

Metoda stosowana w ocenie uwalniania składników nawozowych wg normy ISO 21263:2017 opiera się na ekstrahowaniu próbki nawozu określoną objętością wody w stałej temperaturze z zachowaniem stosunku masowego nawozu do wody wynoszącego 1:50. Następnie polega na oznaczeniu składników nawozowych, które uległy rozpuszczeniu w określonych przedziałach czasowych. Poniżej przedstawiona została zasada pomiaru uwolnionych składników nawozowych zgodnie z normą.

Nawóz o spowolnionym działaniu, zgodnie z normą europejską ISO 21263:2017 lub PNEN 13266:2003 to taki, który spełnia następujące kryteria:

- w ciągu 24 godzin uwalnia nie więcej niż 15 % udziału masowego składnika odżywczego,
- w ciągu 28 dni uwalnia nie więcej niż 75 % udziału masowego składnika odżywczego,
- w deklarowanym czasie uwalnia co najmniej 75 % udziału masowego składnika odżywczego.

Sposób postępowania:

Do zlewki o pojemności 500 ml dodano 250 ml wody destylowanej o temperaturze $25 \pm 0,5$ °C. Odważono $5 \pm 0,1$ g nawozu, z dokładnością 0,01 g, dodano do zlewki i zanotowano czas. Zważono zlewkę wraz z jej zawartością i zanotowano masę z dokładnością do 0,1 g. Zamknięto i mieszano w temperaturze otoczenia na mieszadle magnetycznym. W określonych przedziałach czasowych zdekantowano roztwory w celu analizy, a następnie uzupełniono wodą destylowaną do wcześniej zapisanych mas i kontynuowano ekstrakcję. Pierwsze oznaczenie przeprowadzono po 24 h mieszania, następne co 7, 21 i 28 dni.

2.1.5.2 Testy doniczkowe

Badania wegetacyjne przeprowadzono w hali wegetacyjnej Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Każdy obiekt zawierał 6 powtórzeń, Doświadczenie założono w wazonach, do których odważono po 4 kg gleby.

Doświadczenie założono wykorzystując glebę, zaliczoną do kategorii agronomicznej gleb ciężkich. Gleba charakteryzowała się odczynem lekko kwaśnym oraz bardzo wysoką zasobnością w fosfor i magnez oraz wysoką w potas

Tabela 3. Nawożenie azotem w postaci badanych nawozów azotowych zastosowano w jednakowej dawce $1,6 \text{ g} \cdot \text{wazon}^{-1}$ (1 g przedsiewnie + 0.6 g pogłównie).

Tabela 3 Właściwości fizykochemiczne gleby przed założeniem doświadczenia

Kategoria agronomiczna	pH 1M KCl	C org. $[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Nog. $[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Formy rozpuszczalne		
				P $[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$	K $[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$	Mg $[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$
Gleba ciężka	6,2	9,5	0,84	108	119	91

Wilgotność gleby utrzymywana była przez cały okres wegetacji roślin uprawnych na poziomie 60 % pojemności polowej wodnej (ppw), co pozwalało na utrzymanie w glebie optymalnych stosunków powietrzno-wodnych. Uprawiano kukurydzę (odmiana *Ronaldinio*), długość wegetacji kukurydzy wynosiła 110 dni.

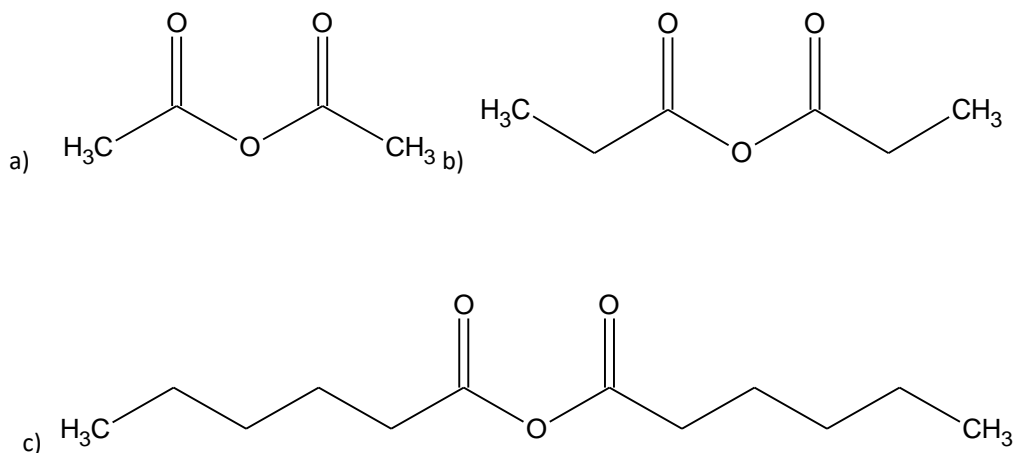
2.2 Omówienie wyników

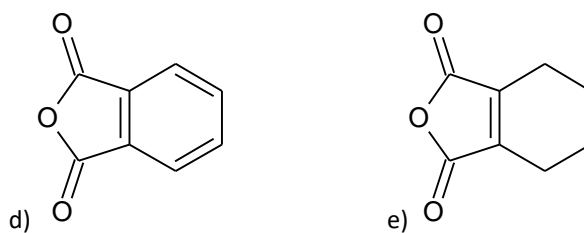
2.2.1 Synteza i charakterystyka materiałów

2.2.1.1 Modyfikacja ligniny - estryfikacja

- **Synteza**

W ramach badań związanych z pracą doktorską, wykonane zostały syntezy według przepisu z p. 2.1.1.1. Celem prowadzonych syntez była taka modyfikacja ligniny, aby spełniała warunki technologiczne (takie jak możliwość nanoszenia jej metodą natryskową) oraz użytkowe, czyli utworzenie otoczki granulowanego nawozu. Podjęto się więc modyfikacji ligniny na drodze procesu estryfikacji. Proces prowadzony był z wykorzystaniem pirydyny jako rozpuszczalnika. Pirydyna pełniła również funkcje katalizatora. Jako materiał do modyfikacji wykorzystana została lignina typu Kraft. Jako czynnik modyfikujący wykorzystane zostały bezwodniki kwasowe: bezwodnik kwasu octowego, bezwodnik kwasu propionowego, bezwodnik kwasu heksanowego, bezwodnik kwasu ftalowego oraz bezwodnik kwasu cykloheksano-1,2-dikarboksylowego (CHDK). Struktury bezwodników przedstawiono na rysunku poniżej (Rysunek 19). Zastosowanie bezwodników kwasowych w procesie estryfikacji pozwala uniknąć produktów ubocznych, takich jak związki chloru (w przypadku zastosowania chlorków kwasowych) lub woda (gdy synteza prowadzona jest z użyciem kwasów). Reakcje prowadzono przez 48 godzin w każdej próbie, w temperaturze otoczenia. Wykonane zostały modyfikacje z wykorzystaniem jednego rodzaju bezwodnika (DPB/Lig/1 - DPB/Lig/5), a także w układach zawierających dwa bezwodniki kwasowe (DPB/Lig/6- DPB/Lig/15).





Rysunek 19 Wzory strukturalne: a) bezwodnik octowy b) bezwodnik propionowy c) bezwodnik heksanowy d) bezwodnik ftalowy e) bezwodnik cykloheksano-1,2-dikarboksylowy

Poniżej (Tabela 4) przedstawione zostało zestawienie wykonanych prób (w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem 30 g ligniny jako surowca). Po zakończeniu syntezy i wytrąceniu materiału w 1 % roztworze HCl, próbkę przemywano do osiągnięcia obojętnego pH, którego wartość ustalona była z wykorzystaniem uniwersalnego papierka wskaźnikowego.

Tabela 4 Zestawienie syntez modyfikacji ligniny na drodze reakcji estryfikacji

Lp.	Surowiec	Reagent [bezwodnik]	Nazwa próbki
1	Lignina	Octowy	DPB/Lig/1
2		Propionowy	DPB/Lig/2
3		CHDK	DPB/Lig/3
4		Heksanowy	DPB/Lig/4
5		Ftalowy	DPB/Lig/5
6		Octowy + Propionowy	DPB/Lig/6
7		Octowy + CHDK	DPB/Lig/7
8		Octowy + Heksanowy	DPB/Lig/8
9		Octowy. + Ftalowy	DPB/Lig/9
10		Propionowy + CHDK	DPB/Lig/10
11		Propionowy + Heksanowy	DPB/Lig/11
12		Propionowy + Ftalowy	DPB/Lig/12
13		CHDK + Heksanowy	DPB/Lig/13
14		CHDK + Ftalowy	DPB/Lig/14
15		Heksanowy + Ftalowy	DPB/Lig/15

Lignina jest polimerem stosunkowo trudno rozpuszczalnym. W badaniu opisanym przez Sameni, porównano rozpuszczalność czterech różnych lignin w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Dodatkowo porównaniu poddano rozpuszczalność uzyskanych lignin w badaniach acetylowanych. Wykazano, że jedynie pirydyna oraz DMSO całkowicie rozpuszczają niemodyfikowaną ligninę, natomiast modyfikacja pozwala na całkowite rozpuszczenie w większości sprawdzonych rozpuszczalników [131]. Pirydyna, będąc bardzo dobrym rozpuszczalnikiem, jest również katalizatorem reakcji estryfikacji. Taki układ ogranicza zanieczyszczenie produktu, a także niweluje problemy dotyczące odzysku katalizatora. Temperatura otoczenia, zbliżona do 25 °C, czyni proces korzystnym ekonomicznie pod względem kosztów dostarczania ciepła.

Podczas prowadzenia procesu wskazania temperatury mieszaniny reakcyjnej rosły osiągając maksymalnie ~60 °C (po około godzinie), a z czasem stopniowo spadała do temperatury otoczenia. Należy wziąć pod uwagę egzoenergetyczny efekt procesu w sytuacji przenoszenia skali i projektowania aparatury. W przypadku pirydyny wrzenie zachodzi w temperaturze 115 °C pod ciśnieniem atmosferycznym. Zwiększenie skali skutkować może

przekroczeniem tej temperatury, co stwarza potencjalne zagrożenie przy pracach badawczych. Po procesie polimer wytrąca się w medium stanowiące dla niego nierozpuszczalnik, w tym przypadku najlepiej sprawdza się kwaśny roztwór wodny, proces ten można usprawnić poprzez wychłodzenie układu wytrącającego. Otrzymany polimer odfiltrowuje się i przemywa wodą destylowaną, do momentu wskazania obojętnego pH. Pozostałą mieszaninę rozdzielono z wykorzystaniem wyparki, oczyszczoną pirydynę stosowano ponownie do prac badawczych. Otrzymane produkty suszono atmosferycznie, a następnie zmielono celem homogenizacji próbki. Jedynym odpadem procesu jest woda, która wykorzystana została do oczyszczania.

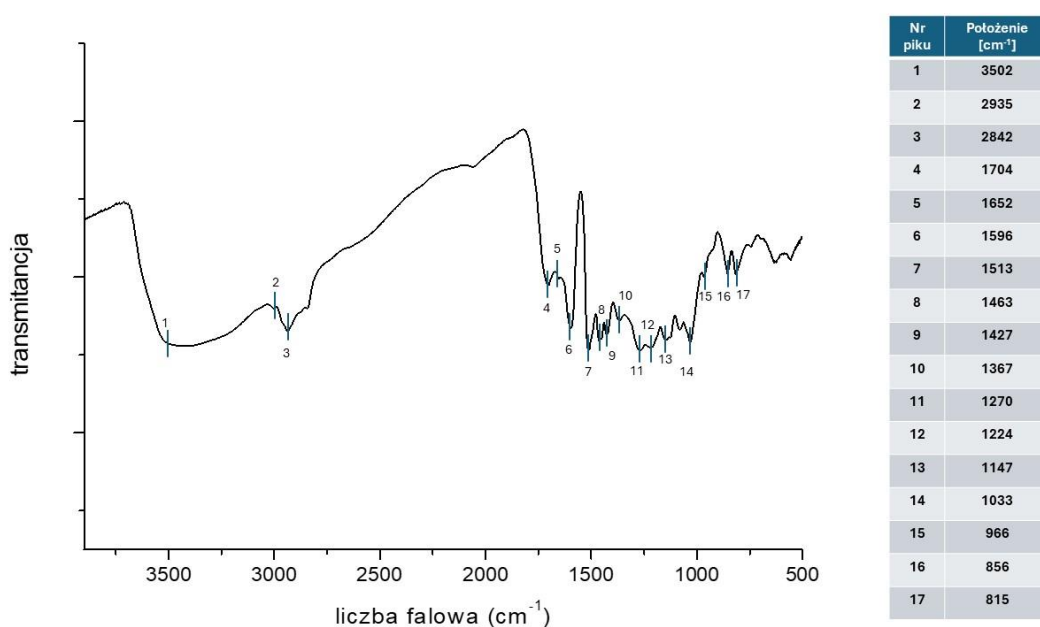
Przy pomocy spektroskopii w podczerwieni potwierdzono modyfikacje, identyfikując pasma pochodzące od wprowadzonych grup, charakterystykę otrzymanych widm omówiono w kolejnych podrozdziałach. Otrzymane według przepisu materiały w kolejnym kroku poddane zostały testom rozpuszczalności, badania opisane zostały w kolejnej części pracy. W przypadku gdy dana modyfikacja rozpuszczała się w wytypowanym rozpuszczalniku, wykonywano pomiary gęstości oraz lepkości roztworu. Otrzymanie rozpuszczalnych, modyfikowanych lignin stanowiło cel tego etapu badań. Wytworzone materiały, po wstępnej selekcji wykorzystane zostały do wytworzenia nawozów otoczkowanych. Wybór oparty został o wyniki uzyskane z chromatografii żelowej, a także wyniki pomiarów lepkości i gęstości.

Wykorzystanie estryfikowanych lignin, jako materiału otoczki, na chwilę obecną jest potencjalnie problematyczne, ponieważ na rynku nie są one powszechnie dostępne, co z kolei przekłada się na ryzyko związane z zapewnieniem ciągłości produkcji. Możliwe jest również, by producent nawozów zlecił tego typu syntezy lub nawet wykonywał je z wykorzystaniem własnego zaplecza. Wymaga to jednak dodatkowych nakładów finansowych, czasu, zaangażowania kadry, zakupu instalacji, kosztów usługi związanych z marżą.

- **Spektroskopia w podczerwieni**

W celu identyfikacji otrzymanych modyfikowanych lignin wykorzystano spektroskopię w podczerwieni. Wykonane zostało widmo surowca, a także otrzymanych produktów. Z wykorzystaniem dostępnej literatury naukowej [132][133] wykonana została identyfikacja pasm charakterystycznych, w oparciu o które potwierdzono dokonanie modyfikacji. Na podstawie otrzymanych widm stwierdzono, że w każdym przypadku lignina została

zmodyfikowana. Poniżej umieszczono zestawienie widm. Na Rysunek 20 znajduje się widmo surowca przed modyfikacją, kolejno umieszczono zestawienie widm surowca oraz jego modyfikowanych pochodnych, do których zmodyfikowania wykorzystany został pojedynczy bezwodnik. Na widmach pokazane zostały pasma charakterystyczne, świadczące o modyfikacji poszczególnym bezwodnikiem kwasowym. Na kolejnym rysunku zestawiono wszystkie widma produktów powstałych w wyniku modyfikacji dwoma bezwodnikami. Na widmie poniżej (Rysunek 20) przedstawione zostało widmo w podczerwieni ligniny, wykorzystywanej jako surowiec w realizowanych pracach. Na widmie punktami (1-17) zaznaczone zostały pasma charakterystyczne dla ligniny, a w tabeli obok zebrane zostały wartości liczby falowej, przy której pasma te się pojawiają.



Rysunek 20 Widmo w podczerwieni surowca - ligniny

Na widmie ligniny niemodyfikowanej zauważyć można typowe dla lignin pasma pochodzące od drgań rozciągających O-H grup hydroksylowych (na widmie pasmo nr 1 przy 3502 cm⁻¹), drgań rozciągających C-H (na widmie pasmo nr 2 i 3 przy 2935 i 2842 cm⁻¹), drgań deformacyjnych C-H pierścieni aromatycznych (na widmie pasma 6,7,8 i 9 przy 1596, 1513, 1463, 1427 cm⁻¹). Poniżej w

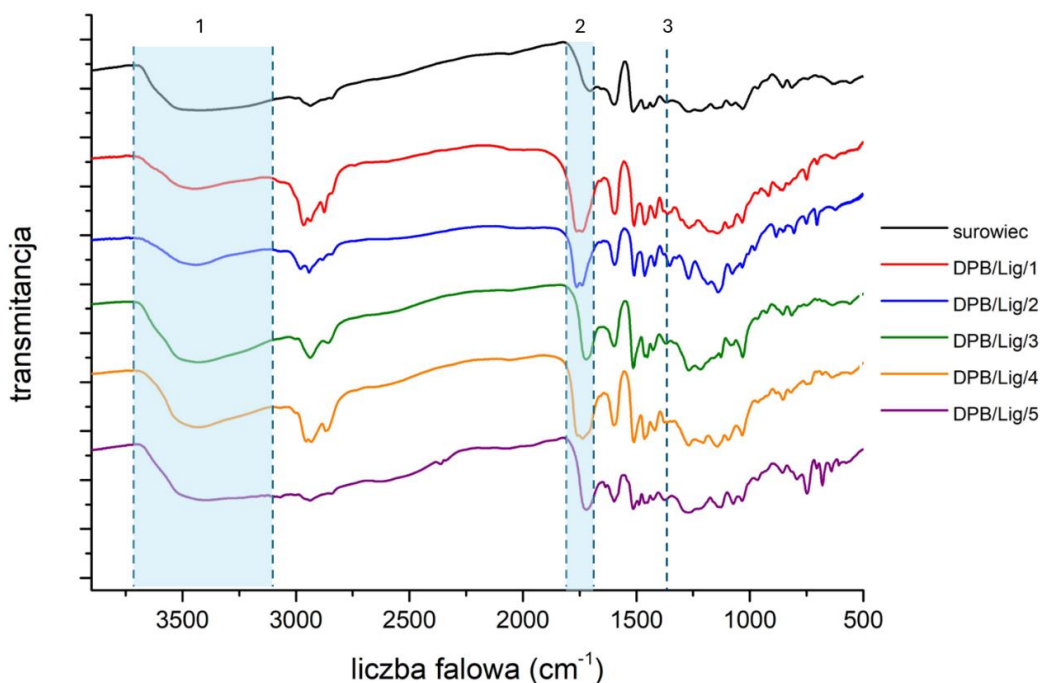
Tabela 5 dokonano przypisania wszystkich zaznaczonych na widmie pasm. Identyfikacji dokonano na podstawie literatury [132][133].

Tabela 5 Opis pasm charakterystycznych ligniny

Nr piklu	Opis piklu	Drgania w strukturze
1	VS, broad	Rozciągające drgania O-H w aromatycznych i alifatycznych grupach hydroksylowych
2	S	Symetryczne i asymetryczne drgania wibracyjne C-H w grupach metylowych i metylenowych
3	VS	Symetryczne i asymetryczne drgania wibracyjne C-H w grupach metylowych i metylenowych; rozciągające drgania C-H w grupie O-CH ₃
4	m	Rozciągające drgania C=O grup karbonylowych aromatycznych grup acetylowych
5	m	Rozciągające drgania C=O grup karbonylowych alifatycznych grup acetylowych
6	vs	Deformacyjne drgania C-H połączone z drganiami pierścienia aromatycznego
7	vs	Drgania szkieletowe pierścienia aromatycznego
8	s	Drgania deformacyjne O-CH ₃ ; drgania deformacyjne asymetryczne C-H w grupach -CH ₂ i -CH ₃
9	s	Drgania wibracyjne szkieletu aromatycznego połączone z drganiami C-H
10	m	Drgania symetryczne deformacyjne C-H w grupie metoksylowej
11	vs	Drgania asymetryczne wibracyjne C-O-C w grupach metoksylowych
12	vs	Drgania wibracyjne O-H grup fenolowych
13	vs	Drgania deformacyjne C-H w pierścieniach aromatycznych
14	vs	
15	M	Drgania deformacyjne C-H połączone z drganiami w pierścieniach aromatycznych
16	M	
17	M	

Acylowanie ligniny bezwodnikami kwasowymi prowadzi do zmian w jej strukturze, powstaje wówczas nowe wiązanie tworzącego się estru. Intensywność pasma charakterystyczna dla grupy estrowej różnić się może w zależności od rodzaju użytego bezwodnika. Nowe pasma obecne w obszarze zaznaczonym nr 2 na Rysunek 21 pojawia się w zakresie 1764-1704cm⁻¹. Przypisać je można aromatycznym i alifatycznym drganiom rozciągającym C-O w grupach estrowych. Równocześnie zauważyć można spadek

intensywności w obszarze szerokiego pasma, pochodzącego od rozciągających drgań O-H w aromatycznych i alifatycznych grupach hydroksylowych. Zmiany te świadczą o estryfikacji grup hydroksylowych.

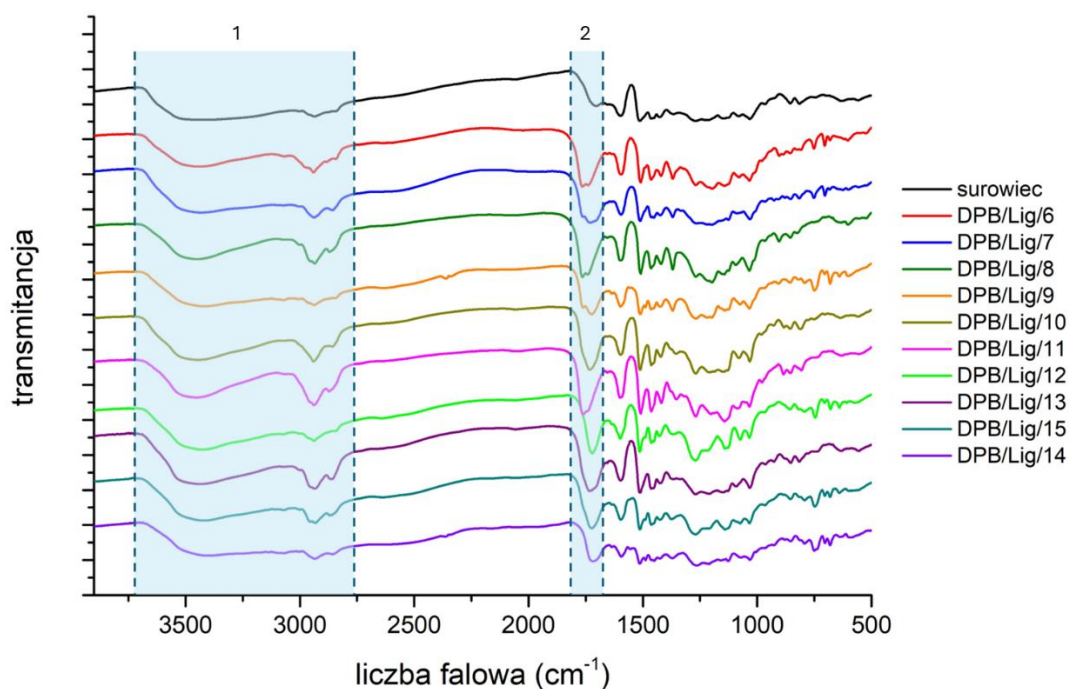


Rysunek 21 Widma w podczerwieni próbek ligniny modyfikowanej jednym rodzajem bezwodnika kwasowego

Pasma pojawiające się przy 1764 i 1721 cm⁻¹, odpowiadające odpowiednio grupie karbonylowej estrów fenolowych i alifatycznych, pojawiły się w ligninach poddanych estryfikacji z użyciem bezwodników niecyklicznych, takich jak octowy, propionowy i heksanowy. Z tego wynika, że zarówno fenolowe, jak i alifatyczne grupy hydroksylowe wzięły udział w procesie estryfikacji. W przypadku estryfikacji lignin przy użyciu cyklicznych bezwodników, takich jak cykloheksano-1,2-dikarboksylowy i ftalowy, pojawiło się tylko pasmo o częstotliwości 1720 cm⁻¹. Pasma to jest rezultatem nakładania się pasm grupy karbonylowej COOH (1695-1715 cm⁻¹) i pasm grupy karbonylowej estrów alifatycznych (1740 cm⁻¹), co sugeruje, że tylko alifatyczne grupy hydroksylowe brały udział w estryfikacji przy użyciu tych bezwodników [134].

Na widmach modyfikowanych lignin pojawia się dodatkowo pasmo przy 1139 cm⁻¹ i odpowiada ono drganiom wiązań grupy C-O-C w układzie aromatycznym. Zauważyć można, że pasmo to jest intensywniejsze dla lignin modyfikowanych bezwodnikami liniowymi, niż

pasma w tym samym miejscu na widmach ligniny modyfikowanych bezwodnikami cyklicznymi. Potwierdza to fakt, że estryfikacja liniowymi bezwodnikami zachodzi z udziałem alifatycznych i aromatycznych grup hydroksylowych, a wykorzystanie bezwodników cyklicznych ingeruje jedynie w grupy hydroksylowe związane z łańcuchem, a nie pierścieniem [133]. Na ostatnim widmie pokazanym na Rysunek 22 przedstawione zostały widma wszystkich modyfikacji ligniny do przygotowania, których wykorzystane zostały dwa bezwodniki.



Rysunek 22 Widma w podczerwieni próbek ligniny modyfikowanej dwoma rodzajami bezwodnika kwasowego

Na podstawie intensywności pasm pochodzących od grup hydroksylowych można wstępnie ocenić efektywność procesu. Tak samo jak w przypadku modyfikacji pojedynczymi bezwodnikami zauważyć można, że wykorzystanie bezwodników alifatycznych skutkuje największym spadkiem intensywności pasma w obszarze 1, a co za tym idzie, estryfikacja nimi przebiegała najefektywniej. Analizując obszar na widmie oznaczonym numerem 2 dla pięciu próbek, zauważyć można szczyty dwóch pasm charakterystycznych. Tłumaczy się to tym, że w reakcji wzięły udział zarówno grupy alifatyczne jak i aromatyczne (DPB/Lig/6;7;8;9;11), w pozostałych przykładach widoczne są jedynie pasma pochodzące od zmodyfikowanych alifatycznych grup hydroksylowych. Ponadto po nałożeniu każde z widm nieznacznie różni się

od siebie, co można zinterpretować jako wprowadzenie dwóch różnych ugrupowań pochodzących od każdego z użytych bezwodników.

- **Rozpuszczalność, pomiary lepkości i gęstości**

Istotnym dla procesu otoczkowania nawozu granulowanego metodą rozpuszczalnikową jest, by materiał otoczkujący ulegał bardzo dobremu rozpuszczeniu tworząc jednorodny roztwór. Wraz ze wzrostem stężenia roztworu wykorzystywanego do otoczkowania, zwiększa się grubość warstwy, którą jednorazowo nanosi się na nawóz. Sprawdzona została rozpuszczalność modyfikowanych lignin w kilku standardowych rozpuszczalnikach organicznych. Wykorzystano rozpuszczalniki o względnie niskich temperaturach wrzenia (z wyjątkiem DMSO oraz wody). Wysoka lotność zastosowanych rozpuszczalników przekłada się na szybszy czas schnięcia, a także możliwość nanoszenia materiału w niskich temperaturach. W Tabeli 6 zestawiono wyniki z prób rozpuszczalności. Do badania wykorzystano 15 g każdego z produktów, z którego następnie zamierzano przygotować 30 % roztwór w badanym rozpuszczalniku. Przypadek braku lub niepełnej rozpuszczalności w tabeli zaznaczony został znakiem „-”, znak „+” świadczy natomiast o satysfakcjonującym rozpuszczeniu materiału.

Tabela 6 Wyniki pomiaru rozpuszczalności próbek modyfikowanej ligniny

Modyfikacja ligniny	Rozpuszczalnik						
	Woda	Etanol	Aceton	Octan etylu	DMSO	Pirydyna	THF
DPB/Lig/1	-	-	+	+	+	+	+
DPB/Lig/2	-	-	+	+	+	+	+
DPB/Lig/3	-	-	+	-	+	+	+
DPB/Lig/4	-	-	+	+	+	+	+
DPB/Lig/5	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/6	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/7	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/8	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/9	-	-	+	-	+	+	+
DPB/Lig/10	-	-	+	-	+	+	+
DPB/Lig/11	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/12	-	-	+	-	-	+	+
DPB/Lig/13	-	-	-	-	-	+	+
DPB/Lig/14	-	-	+	-	+	+	+
DPB/Lig/15	-	-	-	-	-	+	+
Lignina - surowiec	-	-	-	-	-	+	-

Na podstawie obserwacji zauważono, że modyfikowane ligniny z użyciem bezwodnika (octowego, propionowego, a także obu ich naraz) wykazują najlepszą rozpuszczalność w testowanych rozpuszczalnikach, jednak nie rozpuszczały się w etanolu i wodzie. Zauważyć można, że produkty, w których wykorzystane zostały cykliczne bezwodniki, rozpuszczają się gorzej od reszty. W przypadku wykorzystania do modyfikacji bezwodnika alifatycznego i cyklicznego, otrzymane materiały wykazywały pośrednią rozpuszczalność. Wszystkie próbki rozpuszczały się w tetrahydrofuranie oraz pirydynie. Jednak ze względów praktycznych do dalszej pracy wytypowano aceton oraz octan etylu jako rozpuszczalnik. Pomiaru parametru lepkości dynamicznej oraz gęstości wykonano dla próbek wykazujących najlepszą rozpuszczalność w tych dwóch rozpuszczalnikach. Wyniki zestawiono poniżej w Tabeli 7.

Tabela 7 Wyniki pomiaru parametru lepkości oraz gęstości wytypowanych próbek modyfikowanej ligniny

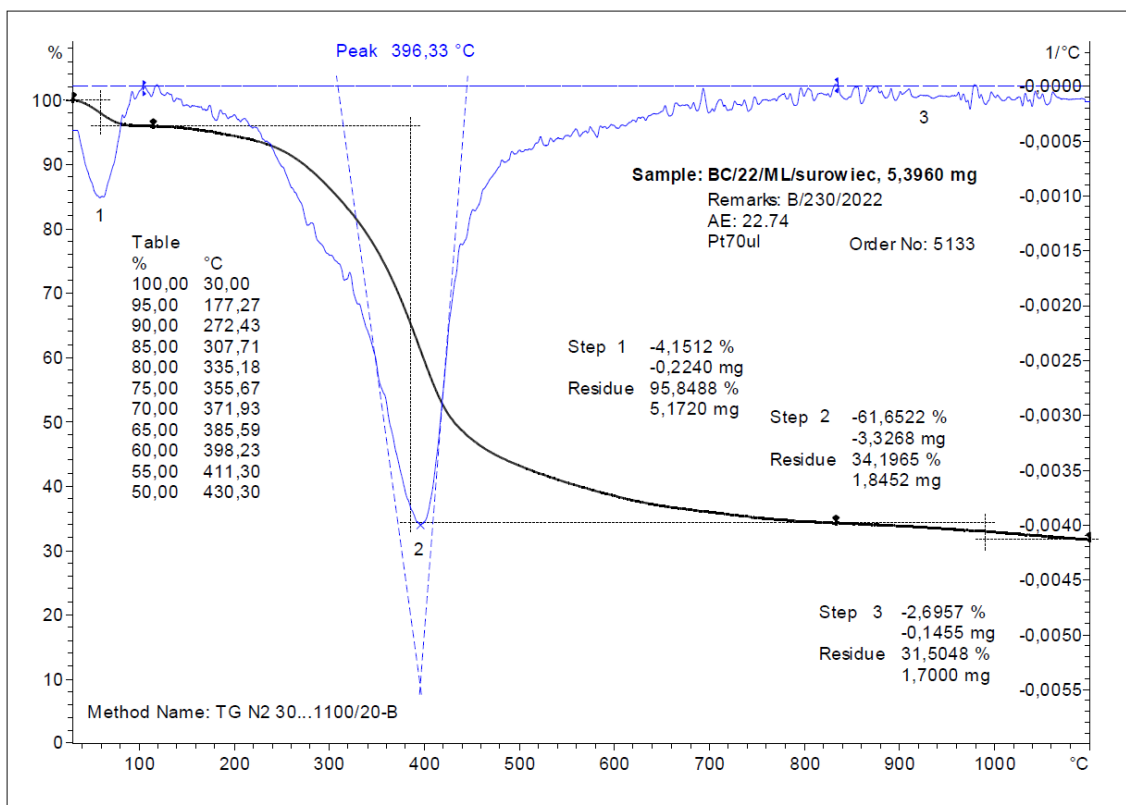
Pomiary 30 % r-ru	Parametr lepkości dynamicznej [mPa·s]		Gęstość [g/cm ³]	
	Aceton	Octan etylu	Aceton	Octan etylu
DPB/Lig/1	39	51	0,86	0,98
DPB/Lig/2	53	62	0,92	1,01
DPB/Lig/3	47	54	0,89	0,99

Na podstawie wyników przeprowadzonych oznaczeń wytypowany został octan ligniny jako materiał do dalszych badań. Wyniki badań zarówno parametru lepkości dynamicznej jak i gęstości są najniższe dla ligniny modyfikowanej bezwodnikiem octowym, najwyższe natomiast dla ligniny modyfikowanej bezwodnikiem propionowym. Odczyty dla próbki modyfikowanej bezwodnikiem octowym i propionowym znajdują się pomiędzy wartościami dla próbek modyfikowanych pojedynczym bezwodnikiem. Ze względu na przeznaczenie materiału (natrysk z roztworu) do dalszych prac dotyczących otrzymywania nawozu otoczkowanego wybrano ligninę modyfikowaną bezwodnikiem octowym.

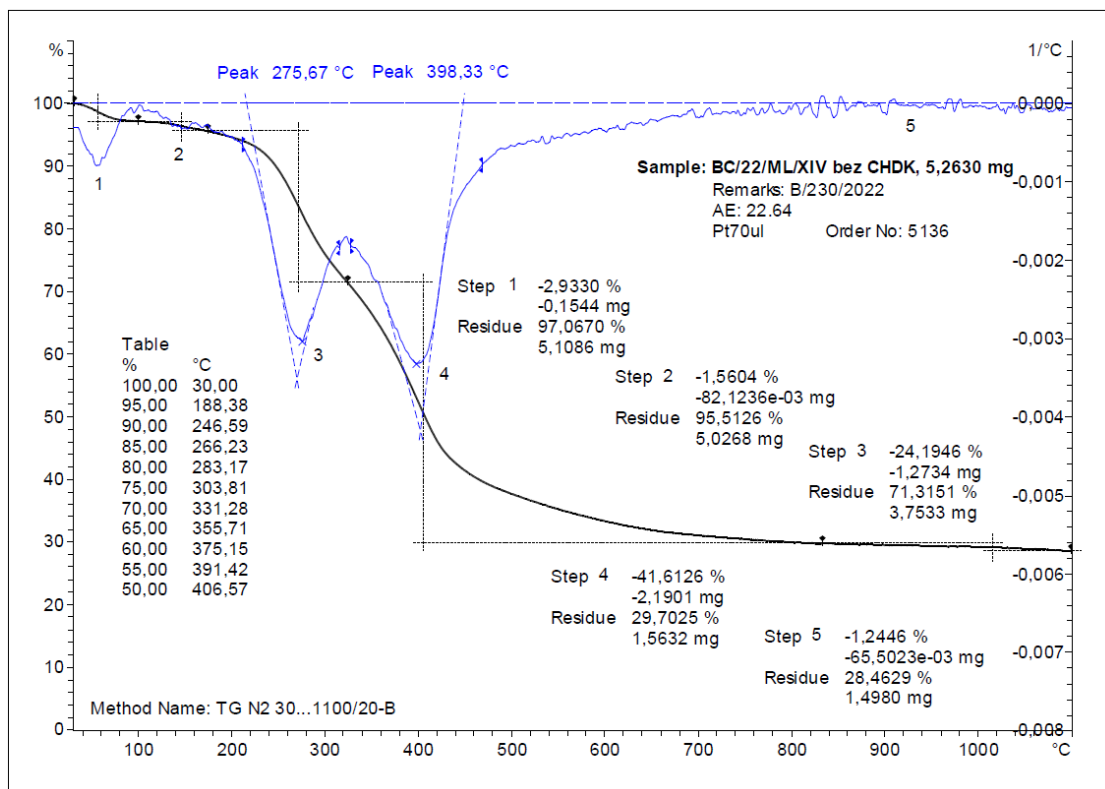
- **Analiza termiczna**

Otrzymane na drodze estryfikacji modyfikowane ligniny scharakteryzowano z wykorzystaniem metod termicznych. Wykonane zostały pomiary termogravimetryczne, a także badania z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej. Określona została względna stabilność termiczna przygotowanych materiałów, a także oznaczono ich temperaturę zeszklenia. W Tabeli 8. zestawiono wybrane parametry liczbowe, które przyjęto jako umowne wskaźniki stabilności termicznej badanych próbek (wg TGA). Wartość $T_{5\%}$ poniżej 150 °C dla niektórych próbek może wynikać z obecności nieprzereagowanych substratów lub też produktów pośrednich (a nie świadczyć o stosunkowo niskiej stabilności termicznej głównego produktu, czyli modyfikowanej ligniny). Parametr T_{max1} (maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla etapu ubytku masy w zakresie temperatur 160 – 300 °C), charakteryzuje etap rozkładu modyfikowanej ligniny, który pochodzi od degradacji grup acylowych. Natomiast parametr T_{max2} (maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla etapu ubytku masy w zakresie temperatur 360 – 600 °C)

charakteryzuje główny etap rozkładu ligniny Na Rysunek 23 pokazane zostały krzywe TG oraz DTG surowca, zaznaczony został na nim jeden pik przy wartości 396,3 °C. W przypadku lignin modyfikowanych (Rysunek 24) zidentyfikować można na przykładzie ligniny modyfikowanej bezwodnikiem CHDK dwa pasma odpowiadające $T_{\max 1}$ oraz $T_{\max 2}$.



Rysunek 23 Krzywe TG i DTG surowca; $mS \sim 5$ mg, $\beta = 20$ °C·min⁻¹, N₂, Pt 70 μ l



Rysunek 24 Krzywe TG i DTG ligniny modyfikowanej bezwodnikiem CHDK; $mS \sim 5$ mg, $\beta = 20$ °C·min⁻¹, N₂, Pt 70 μ l

Tabela 8 Parametry stabilności termicznej próbek lignin (wg TGA)

Nazwa próbki	T _{5%} [°C]	T _{max1} [°C]	T _{max2} [°C]	m ₁₁₀₀ [%(m/m)]
DPB/Lig/1	124,3	267,9	398,3	31,5
DPB/Lig/2	160,5	260,5-	398,0	30,6
DPB/Lig/3	188,4	275,7	398,3	28,5
DPB/Lig/4	148,9	222,0	393,7	26,6
DPB/Lig/5	125,3	222,0	383,7	20,5
DPB/Lig/6	49,4	211,3	394,3	19,2
DPB/Lig/7	114	253,7	382,7	22,7
DPB/Lig/8	145,3	235,2	392,0	29,9
DPB/Lig/9	50,1	219,0	392,3	20,4
DPB/Lig/10	193,9	275,7	386,0	26,9
DPB/Lig/11	152,2	251,5	396,7	27,0
DPB/Lig/12	139,3	229,3	390,7	14,8
DPB/Lig/13	227,8	275,7	386,0	26,2
DPB/Lig/14	138,9	219,7	385,3	21,9
DPB/Lig/15	128,7	232,0	378,3	25,2
surowiec	177,3	-	396,3	31,5

Gdzie: T_{5%} – temperatura odpowiadająca 5 % ubytku masy próbki,

T_{max1} – maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla etapu ubytku masy w zakresie temperatur ~160 - ~300 °C,

T_{max2} – maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla etapu ubytku masy w zakresie temperatur ~360 - ~600 °C,

m₁₁₀₀ – pozostałość w temperaturze 1100 °C.

Na podstawie uzyskanych wyników parametru T_{max1} i T_{max2} charakteryzujących etap intensywnego rozkładu, najwyższe wartości T_{max1} równe 275,7 °C uzyskano dla próbki ligniny modyfikowanej bezwodnikiem CHDK (DPB/Lig/3) oraz w układzie, gdzie wykorzystane były dwa bezwodniki: propionowy i CHDK (DPB/Lig/10) oraz heksanowym i CHDK (DPB/Lig/13). W porównaniu z innymi to te materiały wykazywać będą najwyższą stabilność termiczną. Temperatura T_{max2} odpowiadająca głównemu etapowi rozkładu lignin dla wszystkich próbek była bardzo zbliżona i wahała się w przedziale 382,7-398,3 °C. Najwyższe wartości

temperatury, charakteryzujące główny etap rozkładu, otrzymano dla próbek modyfikowanych bezwodnikiem octowym i CHDK (398,3 °C). Z przygotowanych materiałów pięć z nich wykazują temperatury rozkładu wyższe niż surowiec wykorzystany do modyfikacji (DPB/Lig/1;2;3;4 i 11), świadczy to o tym, że wprowadzenie dodatkowych grup prowadzi w tych przypadkach do otrzymania substancji o wyższej stabilności termicznej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że najbardziej stabilne termicznie materiały uzyskane zostały na drodze modyfikacji z użyciem bezwodnika CHDK pojedynczo lub w układzie mieszanym. Oznacza to, że wytypowany octan ligniny jest substancją stabilną termicznie i może zostać zaproponowany jako materiał otoczkujący również dla nawozów saletrzanych.

Kolejnym punktem badań było wykonanie pomiarów z wykorzystaniem DSC. Podczas badania uzyskano informację o temperaturze zeszklenia modyfikowanych materiałów. W pomiarach DSC przy ogrzewaniu badanych próbek zarejestrowano efekt endotermiczny w szerokim zakresie temperatur od 0 do 160 °C, któremu odpowiada odparowanie wody (wilgoci) i/lub lotnych składników. W tym zakresie temperatur zachodzi również odszklenie modyfikowanych lignin, dlatego aby scharakteryzować ten proces, należało pozbyć się lotnych składników. Pomiar DSC dla oznaczenia temperatury zeszklenia badanych próbek przeprowadzono w zakresie temperatury 0 - 190 °C, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia $\beta=10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Wyniki zebrano w Tabela 9.

Tabela 9 Oznaczone temperatury zeszklenia dla badanych próbek lignin

Nazwa próbki	$T_g(h)[^{\circ}C]$	$\Delta_{cp}[J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}]$
DPB/Lig/1	110,0	0,3
DPB/Lig/2	87,5	0,3
DPB/Lig/3	132,9	0,2
DPB/Lig/4	64,0	0,2
DPB/Lig/5	95,5	0,2
DPB/Lig/6	88,9	0,1
DPB/Lig/7	101,3	0,4
DPB/Lig/8	95,5	0,3
DPB/Lig/9	99,5	0,2
DPB/Lig/10	127,5	0,2
DPB/Lig/11	84,9	0,3
DPB/Lig/12	119,1	0,2
DPB/Lig/13	107,6	0,4
DPB/Lig/14	91,6	0,2
DPB/Lig/15	90,1	0,2
surowiec	141,7	0,4

Acylowanie lignin powoduje spadek temperatury zeszklenia, poprzez modyfikację ich struktury krystalicznej. Temperaturę zeszklenia, $T_g(h)$, przy szybkości chłodzenia $10^{\circ}C \cdot min^{-1}$ określono na podstawie krzywej DSC rejestrowanej przy drugim ogrzewaniu (realizowanym bezpośrednio po chłodzeniu), stosując procedurę entalpową (Richardsona) [135]. Wartości temperatury zeszklenia spotkane w literaturze nie przekraczają $150^{\circ}C$, co również sprawdza się w przypadku oznaczonych wartości przygotowanych próbek [136].

Analizując wyniki można przyjąć, iż najniższą temperaturę zeszklenia charakteryzuje się próbka modyfikowanej ligniny za pomocą bezwodnika heksanowego ($64,0^{\circ}C$), najwyższą natomiast próbka otrzymana z wykorzystaniem bezwodnika CHDK. W przypadku próbek otrzymanych w modyfikacji dwoma bezwodnikami temperatura zeszklenia jest wypadkową temperatury próbek modyfikowanych pojedynczymi bezwodnikami i zawiera się między wartościami im odpowiadającymi. Jedynym przypadkiem niespełniającym tej reguły jest materiał oznaczony jako DPB/Lig/12, czyli lignina modyfikowana bezwodnikiem propionowym

i ftalowym. Jej oznaczona temperatura zeszklenia wynosi 119 °C, podczas gdy próbka modyfikowana bezwodnikiem propionowym przechodziła w stan szklisty w temperaturze 87,5 °C, a bezwodnikiem ftalowym 95,5 °C. Uzyskana wartość temperatury dla próbki DPB/Lig/12 jest wyższa od wartości otrzymanych dla obu materiałów.

- **Chromatografia żelowa**

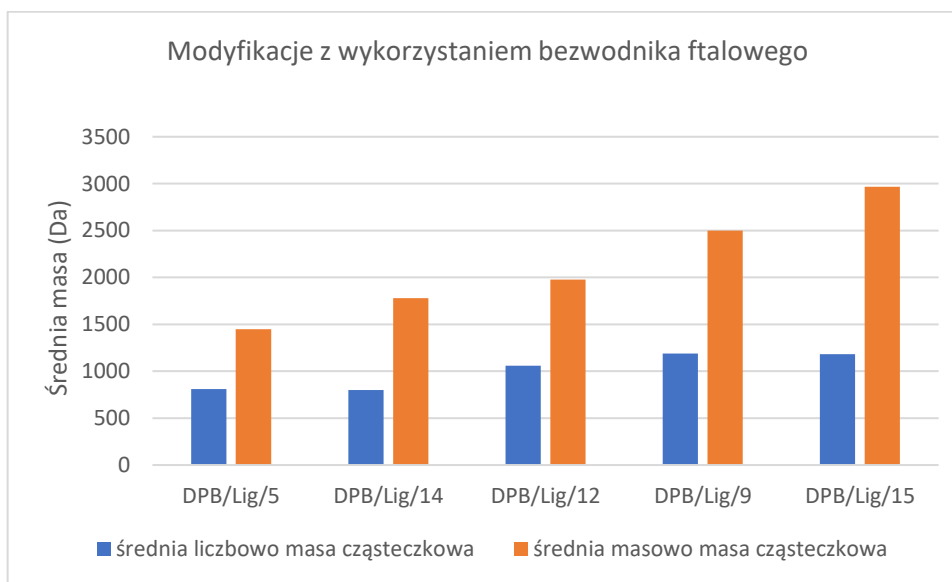
Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że acylowanie ligniny prowadzi do zwiększenia jej średniej masy cząsteczkowej, która zawiera się w przedziale od $M_w = 3900-13700$ Da i $M_n = 2100-4100$ Da [137][138] co pokrywa się z większością otrzymanych materiałów. Należy mieć na uwadze, że średnia masa cząsteczkowa surowca może się różnić w zależności od jego otrzymywania, źródła pochodzenia, oraz warunków w jakich źródłowa roślina była uprawiana.

Poniżej, w Tabeli 10 przedstawiono tabelaryczne zestawienie wartości średniej masy cząsteczkowej i polidispersji scharakteryzowanych próbek wyznaczone na podstawie otrzymanych chromatogramów.

Tabela 10 Zestawienie wartości oznaczonych mas cząsteczkowych i polidispersyjności modyfikowanych lignin

Nazwa próbki	Mn [Da]	Mw [Da]	Mw/Mn
Surowiec	971	1911	1,96
DPB/Lig/1	1866	14828	7,94
DPB/Lig/2	2136	31120	14,50
DPB/Lig/3	1183	2889	2,44
DPB/Lig/4	1650	10607	6,43
DPB/Lig/5	809	1447	1,78
DPB/Lig/6	1847	9947	5,38
DPB/Lig/7	1680	7333	4,36
DPB/Lig/8	1478	11030	5,31
DPB/Lig/9	1188	2498	2,10
DPB/Lig/10	1680	7333	4,36
DPB/Lig/11	2105	13156	6,25
DPB/Lig/12	1059	1977	1,87
DPB/Lig/13	1821	8994	4,94
DPB/Lig/14	799	1778	2,22
DPB/Lig/15	1182	2966	2,50

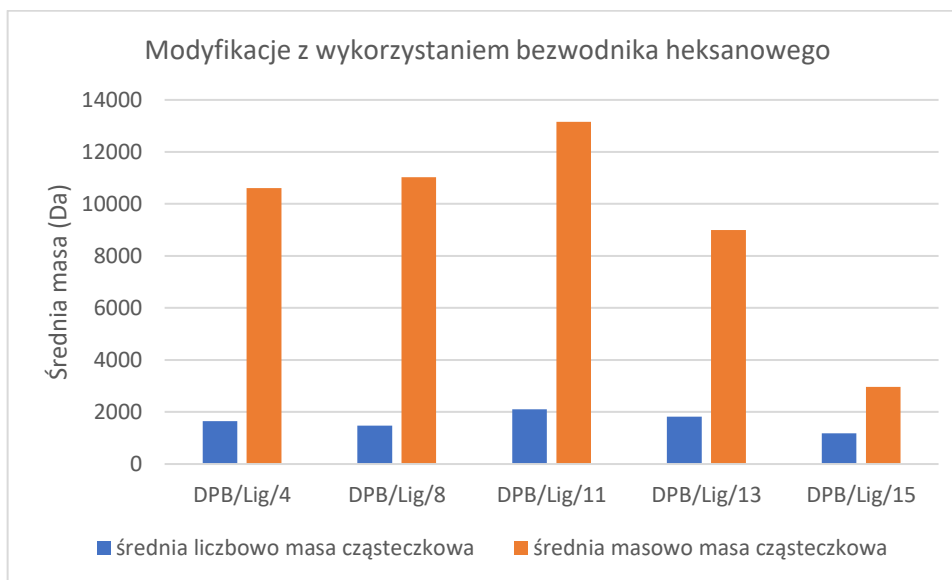
Na podstawie analizy wyników zauważyć można, że najwyższe wartości średnich liczbowo oraz wagowo mas cząsteczkowych charakteryzują próbki modyfikowanej ligniny z wykorzystaniem bezwodnika propionowego (2136; 31120 Da), drugie najwyższe wartości charakteryzują próbkę modyfikowaną bezwodnikiem octowym (1866;14828 Da). W przypadku materiałów otoczkujących pożądane są wysokie wartości mas cząsteczkowych, gdyż przekłada się to bezpośrednio na barierowość materiału względem wody. Jak można zauważyć, modyfikowanie ligniny na drodze estryfikacji bezwodnikiem kwasowym prowadzi w większości przypadków do zwiększenia wartości średnich mas cząsteczkowych. Jedynie próbki DPB/Lig/5 i DPB/Lig/14 modyfikowane odpowiednio bezwodnikiem falowym, mieszaniną bezwodnika ftalowego i CHDK charakteryzują niższe wartości średnich mas cząsteczkowych, niż wartości dla surowca. Może to świadczyć o tym, że modyfikacja zaszła w niewielkim stopniu, czemu jednocześnie towarzyszyła degradacja struktury polimerowej ligniny. Najniższe wartości średnich wagowo mas cząsteczkowych otrzymano dla pomiarów próbek modyfikowanych bezwodnikiem ftalowym, zestawienie wyników zebrano na wykresie (Rysunek 25). Wartości M_w zawierają się w przedziale 1447-2966 Da. W porównaniu do modyfikacji z wykorzystaniem jednego bezwodnika DPB/Lig/5, próbki modyfikowane dwoma bezwodnikami wykazują wyższe wartości średnich mas cząsteczkowych.



Rysunek 25 Zestawienie M_n i M_w próbek modyfikowanych bezwodnikiem ftalowym

Analizując wyniki tabeli, można wywnioskować, że modyfikacje z wykorzystaniem bezwodnika heksanowego dają najbardziej zbliżone do siebie rezultaty. Wykorzystując do modyfikacji bezwodniki o budowie liniowej otrzymano wartości średnich masowo mas cząsteczkowych powyżej 10000 Da, zastosowanie bezwodnika CHDK przełożyło się na

otrzymanie próbki o M_w około 8000 Da i jedynie modyfikacja z wykorzystaniem dodatkowo bezwodnika ftalowego charakteryzowała się niską (ok. 3000 Da) wartością średniej masowo masy cząsteczkowej (Rysunek 26).



Rysunek 26 Zestawienie M_n i M_w próbek modyfikowanych bezwodnikiem heksanowym

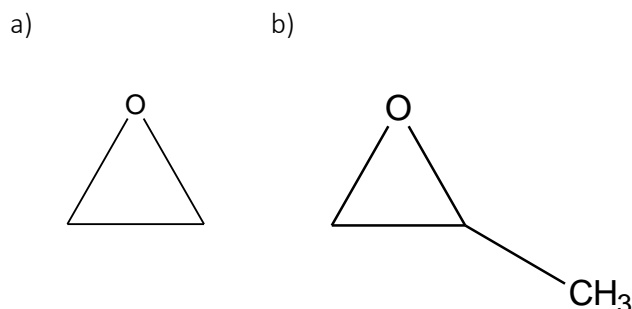
Na podstawie uzyskanych wyników należy całkowicie odrzucić modyfikacje z użyciem bezwodnika ftalowego przez ich niską masę. Próbka DPB/Lig/2 mimo najwyższych wartości została odrzucona już na wcześniejszym etapie badań z powodu wyższych wartości parametru lepkości i gęstości przygotowanych roztworów z jej wykorzystaniem, niż roztworów przygotowanych z użyciem modyfikowanej bezwodnikiem octowym próbki.

2.2.1.2 Modyfikacja ligniny eteryfikacja

- **Synteza – wybór reagentów i dobór parametrów procesu**

Celem tej części badań było stworzenie nowych substancji termoplastycznych z przeznaczeniem do otoczkowania nawozów granulowanych, opartych na ligninie, poprzez chemiczną modyfikację za pomocą procesów oksypropylenowania lub oksyetylenowania.

W reakcji do modyfikacji wykorzystywane były tlenek propylenu oraz tlenek etylenu, których wzory strukturalne przedstawione zostały poniżej (Rysunek 27).



Rysunek 27 Wzory strukturalne: a) tlenku etylenu i b) tlenku propylenu

Dodanie łańcuchów polioksyalkilenowych do struktury ligniny zmienia układ przestrzenny polimerowej sieci, co prowadzi do uzyskania cech termoplastycznych [139]. Proces oksyalkilacji polegał na modyfikacji ligniny poprzez reakcję z odpowiednim tlenkiem, co prowadziło do utworzenia modyfikowanego polimeru, którego właściwości można modelować przez odpowiednie proporcje oligomerycznych grup oksyetylenowych i oksypropylenowych.

Procesy oksyalkilenowania przeprowadzono przy użyciu instalacji ciśnieniowej wyposażonej w autoklawy o pojemności 2 dm³ i zaopatrzonej w automatyczny układ sterujący i kontrolno-pomiarowy. Do ligniny zmieszanej z katalizatorem porcjami dodawano tlenek propylenu lub tlenek etylenu. Mieszaninę podgrzewano stopniowo, przy ciągłym mieszaniu, dbając o to, aby ciśnienie w reaktorze nie przekraczało 6-7 bar. Następnie zawartość reaktora utrzymywano w stałej temperaturze, monitorując spadki ciśnienia jako wskaźnik reaktywności układu. Otrzymane produkty zostały poddane analizie przy użyciu chromatografii żelowej (GPC), w celu określenia średniej masy cząsteczkowej. Schemat instalacji przedstawiony został na Rysunek 15 w rozdziale dotyczącym metod opisującym syntezę eteryfikowanej ligniny.

W pierwszej kolejności wykonane zostały prace dotyczące ustalenia optymalnej temperatury procesu oksypropylenowania ligniny. Parametry procesu przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11 Właściwości oksypropylenowanej ligniny

Nazwa próby	Temperatura[°C]	Masa cząsteczkowa (Mw)	Obserwacje (temp. otoczenia)
Udział tlenu propylenu równy 30 %			
DPB/lig/17	110	1596	Stały, spójny, kruchy
DPB/lig/18	120	1494	Stały, twardy, bardzo kruchy, krystaliczny
DPB/lig/19	130	2269	Stały, twardy, bardzo kruchy, krystaliczny
DPB/lig/20	140	3008	Stały, spójny, kruchy
DPB/lig/21	150	911	Stały, miękki, elastyczny, amorficzny

W trakcie przeprowadzonych syntez zauważono największą konwersję w temperaturze 140 °C, co skutkowało uzyskaniem najwyższej średniej masy cząsteczkowej produktu (Mw). Na podstawie tych wyników ustalono, że korzystne jest przeprowadzanie procesu oksypropylenowania ligniny w zakresie temperatury od 130 do 140 °C.

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie syntez modyfikowanych lignin w celu ustalenia stopnia polimeryzacji i rodzaju tlenu wykorzystanego do modyfikacji. Parametry procesu zostały przedstawione poniżej w Tabeli 12.

Tabela 12 Właściwości oksyalkilenowanej ligniny z wykorzystaniem tlenku etylenu i propylenu

Nazwa próby	Rodzaj tlenku alkilenowego	Udział tlenku [%]	Masa cząsteczkowa (Mw)	Obserwacje
DPB/lig/22	Tlenek propylenu	30	1631	Produkt stały, spójny, kruchy
DPB/lig/23	Tlenek etylenu	30	993	Produkt stały, sprężynujący, amorficzny
DPB/lig/24	Tlenek etylenu	65	711	Produkt stały miękki, sprężynujący, amorficzny

Reakcja ligniny z tlenkiem etylenu nie osiągała satysfakcjonującej konwersji, co przejawiało się niskim przyrostem masy cząsteczkowej. Średnia masa cząsteczkowa ligniny wykorzystanej do badań wynosiła 1518. Dodatkowo, w miarę wzrostu udziału tlenku etylenu w cząsteczce, uzyskane produkty stawały się miękkie i pod wpływem nacisku odkształcały się, co nie jest pożądane.

Ostatnim etapem badań były syntezы mające na celu określenie ilości wprowadzanego tlenku propylenu. Syntezy wykonano w temperaturze 140 °C. Parametry procesu przedstawiono w Tabeli 13.

Tabela 13 Próby oksypropylenowania ligniny z wykorzystaniem różnej ilości tlenku propylenu

Nazwa próby	Udział tlenku [%]	Masa cząsteczkowa (Mw)	Obserwacje
DPB/lig/25	30	3794	Produkt stały, bardzo twardy, kruchy
DPB/lig/26	40	4662	Produkt stały, twardy, kruchy
DPB/lig/27	75	Nie oznaczono	Produkt ciekły, niejednorodny

Biorąc pod uwagę sposób, w jaki produkty nawozowe są przechowywane, a także proces nanoszenia materiału na ziarno, można stwierdzić, że odpowiednim wyborem do nanoszenia na nawozy granulowane będą oksypropylaty ligniny, których udział w produkcie nie przekracza 35 %. Te produkty zachowują się jak kruche ciała stałe nawet w temperaturze otoczenia i nie mają tendencji do sklejanania się. Wyższe zawartości tlenu propylenu mogą powodować, że otrzymany materiał będzie podatny na sklejananie lub upłynnienie produktów.

Otrzymany w trakcie badań produkt nie wymagał oczyszczania, w podwyższonej temperaturze możliwe było jego ilościowe przeniesienie z reaktora do pojemników polipropylenowych. W przypadku przeniesienia skali, konieczne jest zaprojektowanie specjalnego układu reakcyjnego, odpowiedniego do pracy ze szczególnie niebezpiecznym tlenkiem etylenu. Nagły wzrost ciśnienia układu stanowi potencjalne niebezpieczeństwo w przypadku pracy z tym medium, konieczne jest stałe monitorowanie stężenia tlenków w powietrzu z wykorzystaniem dedykowanych detektorów. Na korzyść zastosowanej metody przemawia układ reakcyjny bez konieczności zastosowania rozpuszczalnika, a także niewielka ilość katalizatora, którego brak wydzielenia nie wpływa negatywnie na właściwości produktu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń do dalszych badań materiałów wykorzystywanych jako substancje powłokotwórcze, wybrano modyfikowaną ligninę tlenkiem propylenu w ilości nie większej niż 35 % w temperaturze 140 °C. Poniżej opisano charakterystykę otrzymanych produktów.

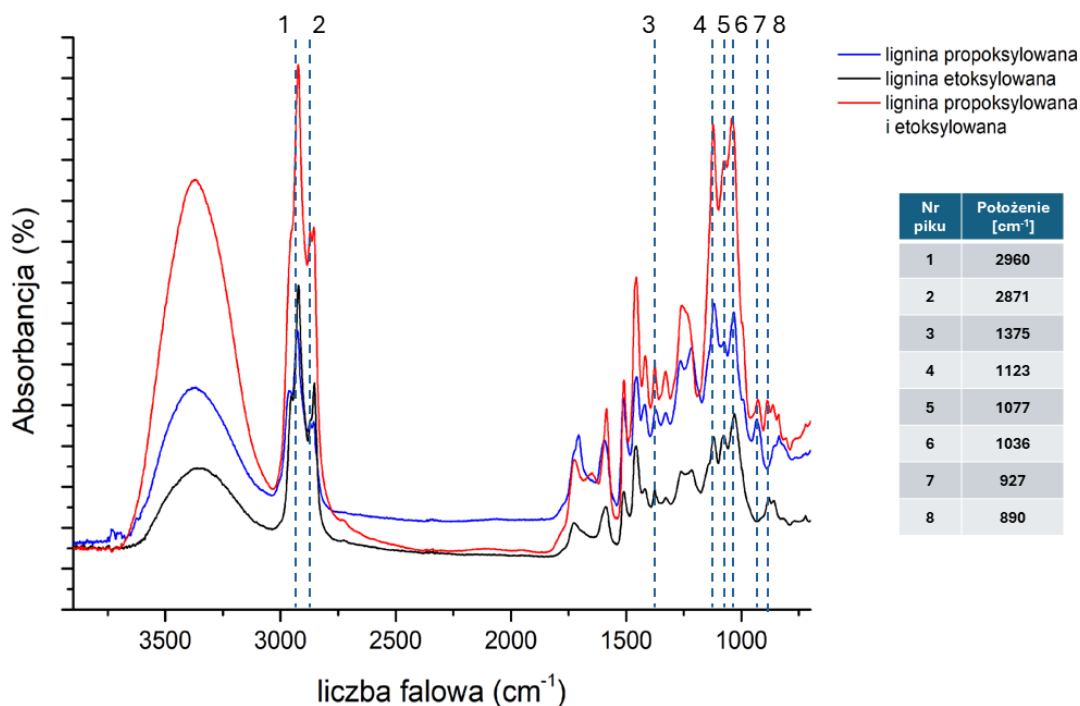
- **Spektroskopia w podczerwieni**

Jak wykazały analizy FTIR próbek oksyalkilowanych pochodnych ligniny (Rysunek 28), na ich widmach pojawiają się pasma przy 1123 i 1036 cm^{-1} $\gamma\text{C-O-C}$ i $\delta\text{C-O}$, związane z grupami eterowymi, co świadczy o obecności oczekiwanych produktów oksyalkilowania.

Na widmie oksypropylatu występują silne pasma przy 2960 cm^{-1} $\gamma\text{C-H}$ i 1375 cm^{-1} $\delta\text{C-H}$ w O-CH_3 oraz 1077, 1036 cm^{-1} $\gamma\text{C-O-C}$ i $\delta\text{C-O}$ i 927 cm^{-1} $\gamma\text{C-O}$ charakterystyczne dla produktów reakcji z tlenkiem propylenu, natomiast na widmach próbek ligniny modyfikowanej jednocześnie dwoma tlenkami, obecne są pasma charakterystyczne dla oksyetylatów i oksypropylatów.

Porównując ze sobą widma ligniny propoksylowanej i ligniny etoksylowanej zauważyć można wyraźny brak piku przy 927 cm^{-1} na widmie ligniny propoksylowanej, który jednak obecny jest na widmie ligniny etoksylowanej. Brak także piku przy 2871 cm^{-1} dla widma ligniny

etoksylowanej, który pojawia się na widmie ligniny propoksylowanej. Oba pasma, o których mowa powyżej, pojawiają się w przypadku widma ligniny modyfikowanej dwoma rodzajami tlenków, co świadczy o ich wprowadzeniu do struktury.



Rysunek 28 Widma w podczerwieni próbek ligniny modyfikowanej tlenkiem etylenu oraz propylenu

Na podstawie przeprowadzonych analiz spektroskopowych FTIR można stwierdzić, że wszystkie widma badanych produktów modyfikacji ligniny posiadają charakterystyczne pasma świadczące o przereagowaniu ligniny w kierunku oczekiwanych eterowych pochodnych.

- **Rozpuszczalność, pomiary parametru lepkości i gęstości**

W przypadku eteryfikowanych modyfikacji ligniny badania dotyczyły jedynie ostatecznie wybranej w toku badań ligniny propoksylowanej, podczas gdy badania estryfikowanych lignin dotyczyły wielu różnych materiałów. W badaniu sprawdzona została jej rozpuszczalność w kilku standardowych rozpuszczalnikach organicznych. W Tabeli 14 zestawiono wyniki prób rozpuszczalności. Do badania wykorzystano 15 g każdego z produktów z zamiarem przygotowania 30 % roztworu. Efekt braku lub niepełnej rozpuszczalności w tabeli zaznaczony został znakiem „-”, znak „+” (o częściowym rozpuszczeniu), znak „++” świadczy natomiast o całkowitym rozpuszczeniu materiału.

Tabela 14 Wyniki prób rozpuszczalności eteryfikowanych próbek ligniny

Rozpuszczalnik	DPB/lig/25	Lignina
Woda	-	-
Etanol	-	-
Izopropanol	-	-
Aceton	-	-
Dioksan	+	-
Dioksan:h ₂ O	++	++
Mleczan etylu	++	-
THF	++	++
Węglan dimetylu	-	-
DMSO	++	++

W przypadku próby z wykorzystaniem czystego roztworu dioksanu zauważalna była częściowa rozpuszczalność materiału, jednakże niewielkie ilości substancji stałych ciągle były obecne w roztworze. Na podstawie doniesień literaturowych [140] sprawdzono rozpuszczalność w mieszaninie dioksan:h₂O (9:1 m/m), w której modyfikowana tlenkiem propylenu lignina uległa całkowitemu rozpuszczeniu. Sprawdzone również inne rozpuszczalniki z grupy zielonych rozpuszczalników takich jak THF, mleczan etylu oraz węglan dimetylu, wśród wymienionych substancji wykorzystanie dwóch pierwszych prowadziło do otrzymania jednorodnych roztworów propoksylowanej ligniny. Na drodze eksperymentu wykazano, że propoksylowana lignina otrzymana w trakcie realizacji prac wykazuje rozpuszczalność w większej ilości rozpuszczalników, niż lignina będąca surowcem do modyfikacji. Eteryfikacja ligniny z tlenkiem propylenu prowadzi do otrzymania produktu, który będzie można nanosić na ziarno granulowanego nawozu z wykorzystaniem metody natryskowej z rozpuszczalnika [141][142].

Pomiary parametru lepkości dynamicznej oraz gęstości wykonano dla próbki propoksylowanej ligniny z wykorzystaniem jako rozpuszczalników THFu, mleczanu etylu oraz mieszaniny dioksanu z wodą (9:1 m/m).

Tabela 15 Wyniki pomiarów parametru lepkości i gęstości

Pomiary 30 % r-ru	Parametr lepkości dynamicznej [mPa·s]			Gęstość [g/cm ³]		
	THF	Mleczan etylu	r-r Dioksanu	THF	Mleczan etylu	r-r Dioksanu
DPB/lig/25	27	110	79	0,94	1,06	1,04

Na podstawie wyników przeprowadzonych oznaczeń jako rozpuszczalnik wytypowano THF i to z jego wykorzystaniem prowadzone były dalsze prace aplikacyjne. THF jest rozpuszczalnikiem o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia, co zdecydowanie jest atutem w przypadku nanoszenia materiału z wykorzystaniem metody natryskowej

- **Analiza termiczna**

Aby ocenić stabilność termiczną materiału użytego do otoczki, przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TG) i analizę różnicowej skaningowej kalorymetrii (DSC) próbek propoksylowanej ligniny. Wybrane parametry liczbowe, które przyjęto jako wskaźniki stabilności termicznej badanych próbek zestawiono w Tabela 16. Pomiary termogravimetryczne (TG) wykazały stopniowy spadek masy próbki w trakcie jej ogrzewania (z ustaloną szybkością) w atmosferze azotu. Na podstawie literatury [143][144][145][146][147] poszczególne etapy utraty masy zmodyfikowanej ligniny zostały zinterpretowane w sposób następujący:

- Δm_1 (w zakresie temperatury od 30 do około 110 °C): odparowanie lotnych składników (w tym wilgoci),

- Δm_2 (w zakresie temperatury od około 110 do około 300 °C): Początek rozkładu termicznego zmodyfikowanej ligniny, obejmujący powolną depolimeryzację poprzez rozpad wiązań eterowych oraz rozkład termiczny innych składników, takich jak produkty pośrednie.

- Δm_3 (w zakresie temperatury od około 300 do około 600 °C): Rozkład termiczny zmodyfikowanej ligniny poprzez pirolizę, głównie poprzez utlenianie bocznych łańcuchów węglowych (karbonylowanie, karboksylacja i odwodornienie) oraz dalszą fragmentację wiązań między jednostkami strukturalnymi ligniny. W tym etapie uwolnione zostają lotne monomery fenolowe, a także zaczyna się rozkład pierścieni aromatycznych z rozszczepieniem grup metoksylowych.

- Δm_4 (powyżej 600 °C): Kontynuacja rozkładu pierścieni aromatycznych.

Tabela 16 Parametry stabilności termicznej próbek eteryfikowanych lignin (wg TGA)

Nazwa próbki	T _{5%} [°C]	T _{max1} [°C]	T _{max2} [°C]	m ₁₁₀₀ [% (m/m)]
Surowiec	177,3	---	396,3	34,9
DPB/Lig/25	183,7	242,2	391,1	21,6

gdzie:

T_{5%} – temperatura odpowiadająca 5 % ubytku masy próbki,

T_{max1} – maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla 2 etapu ubytku masy,

T_{max2} – maksymalna temperatura rozkładu wyrażona jako temperatura ekstrapolowanego szczytu piku krzywej DTG dla 3 etapu ubytku masy,

m₁₁₀₀ – pozostałość w temperaturze 1100 °C.

Parametry T_{max1} i T_{max2} charakteryzują etapy intensywnego rozkładu ligniny uzyskanie niższych wartości, szczególnie parametru T_{max2} (T_{max1} dla wyjściowej ligniny jest niezauważalne), może świadczyć o pogorszeniu stabilności termicznej w wyniku przeprowadzonej modyfikacji. Uzyskane wyniki analizy termogravimetrycznej badanej próbek wykazują zbliżoną stabilność termiczną do wyjściowej ligniny.

Kolejnym punktem badań było wykonanie pomiarów z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Technika DSC jest powszechnie wykorzystywana w literaturze naukowej do określania temperatury zeszklenia dla różnych modyfikowanych lignin, w tym tych oksyetylowanych i oksypropylowanych. Parametry pomiarowe są wzorowane na publikacjach dotyczących badania właściwości termicznych oksyetylowanych lignin typu Krafta. Na przykład, Lisperguer [148] i jego zespół przeprowadzili pomiary DSC przy wysokiej szybkości ogrzewania, tj. $\beta=20$ °C/min, dla dużej próbki analitycznej m_S~20 mg. Z drugiej strony, Brodin [149] zastosowała wolne ogrzewanie $\beta=3$ °C/min i małą próbkę m_S~2 mg. W literaturze naukowej temperatura zeszklenia (T_g) dla oksypropylowanych lignin wynosiła około -50 °C [150]. Berrima i jej zespół [151] stwierdzili, że T_g spada wraz ze wzrostem stopnia oksypropylacji, ponieważ zwiększa się liczba grup eterowych, co powoduje, że oksypropylaty mają bardzo niską energię kohezji, co z kolei poprawia płynność polimeru. Więcej grup eterowych oznacza niższą energię kohezji i w efekcie niższą T_g.

Wykorzystana metoda analityczna pozwoliła na przeprowadzenie termicznej charakterystyki badanych próbek. Temperatura zeszklenia T_g dla surowej ligniny, która była

materiałem wyjściowym w reakcji modyfikacji, wyniosła 141,7 °C. Podczas pomiarów DSC na próbce oksypropylenowanej ligniny zaobserwowano skomplikowane efekty endotermiczne w szerokim zakresie temperatur od około 20 do około 150 °C, które odpowiadały odparowaniu lotnych składników. W tym samym zakresie temperatur występował również efekt cieplny związany z przemianą odszklenia/zeszklenia, jednakże, aby zaobserwować ten proces, konieczne było usunięcie lotnych składników próbki. Przeprowadzono początkowe wygrzewanie próbki w celu usunięcia składników niepożądanych, ale nawet podczas ponownego ogrzewania nie zaobserwowano endotermicznego pików DSC, który jest wynikiem relaksacji entalpii zachodzącej w procesie odszklenia. Mimo zastosowania różnych parametrów pomiarów (szybkość ogrzewania, masa próbki, temperatura chłodzenia) w cyklicznych i kolejnych pomiarach DSC, nie uzyskano spodziewanych rezultatów. Badana próbka prawdopodobnie charakteryzowała się wysokim stopniem oksyalkilacji oraz dużą niejednorodnością wynikającą z struktury surowca naturalnego, co mogło być przyczyną braku zarejestrowania intensywnego pików efektu termicznego zeszklenia/odszklenia w zakresie temperaturowym przeprowadzonych pomiarów DSC.

- **Chromatografia żelowa**

Do określenia mas cząsteczkowych i ich rozkładu zastosowano technikę chromatografii żelowej (GPC) w systemie faz odwróconych, w punkcie krytycznym adsorpcji oraz w systemie faz normalnych. Eksperymenty przeprowadzono przy użyciu kolumn polistyrenowych oraz THF jako rozpuszczalnika i eluentu.

Wyniki z oznaczeń modyfikowanych ligniny częściowo pojawiają się przy opisie syntez, na ich podstawie dobierano odpowiednie parametry reakcji. Poniżej (Tabela 17) zebrano wszystkie wyniki średnich liczbowo mas cząsteczkowych otrzymanych w toku realizacji prac materiałów oksyalkilowanej ligniny.

Tabela 17 Wartości oznaczonych mas cząsteczkowych i eteryfikowanych lignin

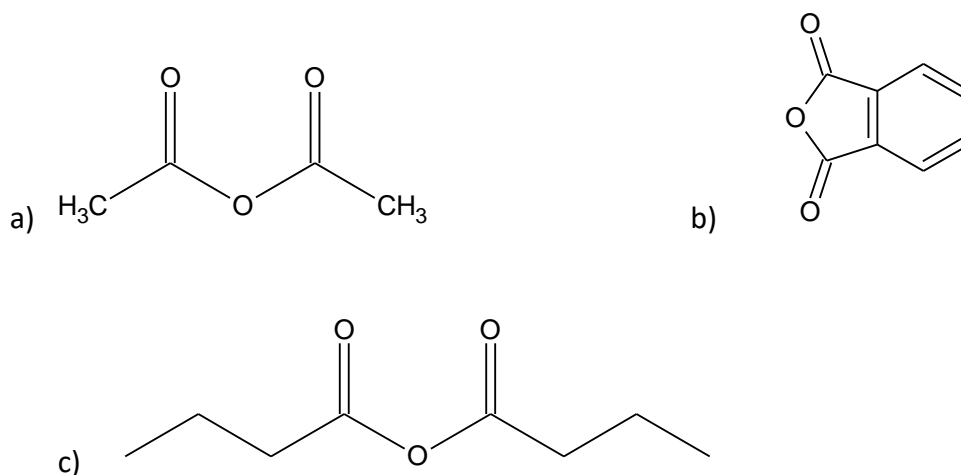
Nazwa próbki	Mn [Da]
Surowiec	971
DPB/Lig/17	1596
DPB/Lig/28	1494
DPB/Lig/19	2269
DPB/Lig/20	3008
DPB/Lig/21	904
DPB/Lig/22	1631
DPB/Lig/23	893
DPB/Lig/24	811
DPB/Lig/25	3794
DPB/Lig/26	4662

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że modyfikacja ligniny z wykorzystaniem tlenku propylenu prowadzi do otrzymania materiałów o zwiększonej średniej liczbowo masie cząsteczkowej. Jedynie w przypadku próbki DPB/Lig/21 otrzymano niższą niż wyjściową wartość, co spowodowane może być częściową degradacją materiału w najwyższej (150 °C) temperaturze prowadzenia procesu. W przypadku próbek DPB/Lig/23 i 24, gdzie do modyfikacji użyto tlenek etylenu, uzyskano materiały charakteryzujące się niższymi wartościami. Na tej podstawie stwierdzić można, że jedynie w przypadku modyfikacji tlenkiem propylenu uzyskano produkty potencjalnie przydatne aplikacyjnie. Porównując jednak otrzymane wartości z tymi uzyskanymi dla estryfikowanych lignin, zakładać można niższą ich barierowość względem wody, w przypadku zastosowania jako otoczki nawozu granulowanego, co przełoży się na wyższe tempo uwalniania składników odżywczych. Najwyższą wartość uzyskano dla próbki DPB/Lig/26 (4662Da), jednakże ze względu na obserwacje (delikatne odkształcenie pod wpływem nacisku) do dalszych badań aplikacyjnych wybrano próbkę charakteryzującą się drugą w kolejności najwyższą średnią liczbowo masę cząsteczkową wynoszącą 3794 Da.

2.2.1.3 Modyfikacja celulozy – estryfikacja

- **Synteza**

W ramach pracy doktorskiej wykonane zostały syntezy według przepisu z p. 2.1.1.2. Celem prowadzonych syntez było otrzymanie materiału, który mógłby być wykorzystany jako materiał otoczki. Zwiększenie rozpuszczalności, a także poprawienie właściwości mechanicznych polimeru, przeprowadzono na drodze modyfikacji w reakcji estryfikacji. Proces prowadzono z wykorzystaniem kwasu octowego jako rozpuszczalnika oraz bezwodników kwasowych jako czynnika modyfikującego. Do syntez wykorzystano bezwodnik kwasu octowego, butanowego oraz ftalowego. Struktury bezwodników przedstawiono na rysunku poniżej.



Rysunek 29 Wzory strukturalne: a) bezwodnik octowy b) bezwodnik ftalowy c) bezwodnik butanowy

Zastosowanie bezwodników kwasowych w procesie estryfikacji pozwala uniknąć produktów ubocznych, takich jak związki chloru (w przypadku zastosowania chlorków kwasowych) lub woda (gdy synteza prowadzona jest z użyciem kwasów).

Reakcje prowadzono przez 2 godziny w każdej próbie, w temperaturze 25 °C. Poniżej (Tabela 18) przedstawione zostało zestawienie prób wraz z ilościami reagentów i warunkami prowadzenia syntezy. Po zakończeniu syntezy i wytrąceniu materiału, próbkę przemywano do osiągnięcia obojętnego pH, którego wartość ustalona była z wykorzystaniem uniwersalnego papierka wskaźnikowego, poprzez sprawdzenie kropeł przesącza.

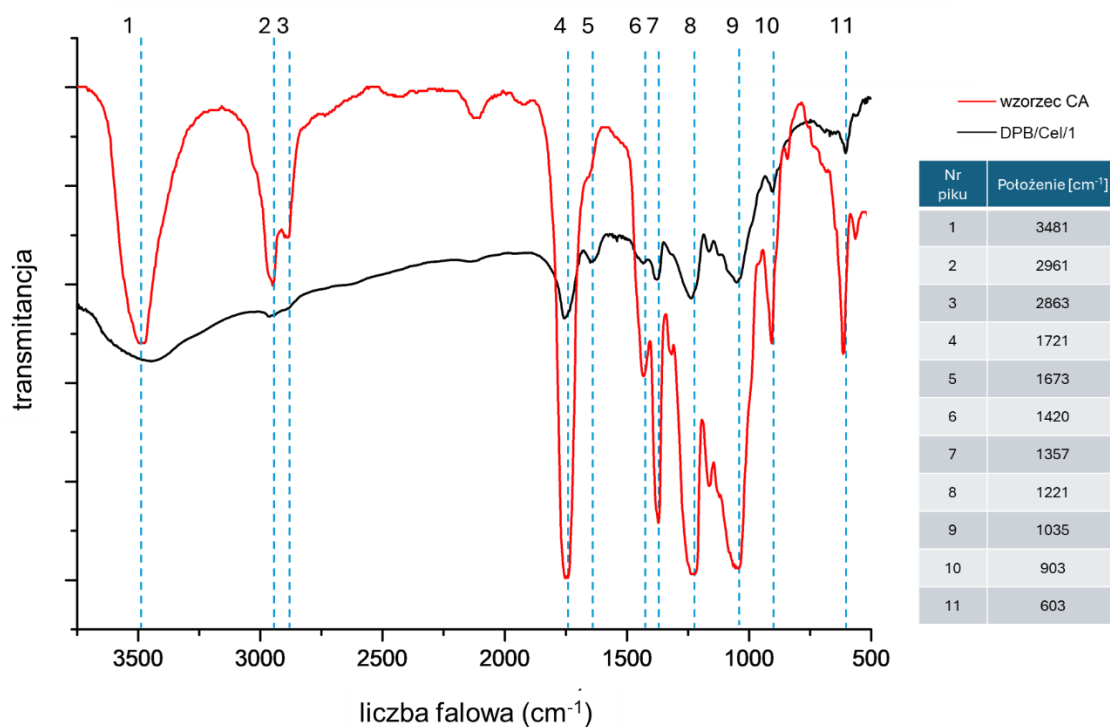
Tabela 18 Zestawienie syntez modyfikacji celulozy na drodze reakcji estryfikacji

Lp.	1	2	3
Surowcem do badań była celuloza, proces prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 25 °C z wykorzystaniem 2,5 ml kwasu siarkowego (VI) jako katalizatora.			
Nazwa próbki	DPB/Cel/1	DPB/Cel/2	DPB/Cel/3
Ilość surowca[g]	50	30	30
Reagent	Bezw. octowy	Bezw. Butanowy + Bezw. octowy	Bezw. Ftalowy + Bezw. octowy
Ilość reagenta[g]	270	270 (135:135)	270 (135:135)
Ilość katalizatora[ml]	5	5	5
Temperatura	25	25	25
Czas[h]	2	2	2
Rozpuszczalnik	Kwas octowy	Kwas octowy	Kwas octowy
Nazwa próbki	DPB/Cel/1	DPB/Cel/2	DPB/Cel/3

Otrzymany materiał suszono atmosferycznie. W trakcie prac laboratoryjnych jedynym odpadem procesu była woda po procesie oddestylowywania kwasu octowego. Odzyskany kwas octowy wykorzystywano ponownie do syntez modyfikacji. Prace laboratoryjne dotyczące otrzymywania estrów celulozy zakończono po etapie scharakteryzowania otrzymanych produktów z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni, potwierdzających modyfikacje oraz po testach rozpuszczalności, mających na celu potencjalną przydatność aplikacyjną otrzymanych materiałów. W literaturze naukowej szeroko opisane zostało wykorzystanie estrów celulozy jako materiałów powłokowych, również w praktyce agrochemicznej [152][153]. Ponadto zsyntezowane estry celulozy, w odróżnieniu od estrów ligniny, są produktami dostępnymi handlowo, posiadającymi swoje numery CAS. Po wstępnych pracach rozpoznawczych zdecydowano się na kontynuowanie prac badawczych z wykorzystaniem produktów handlowych. Rozwiązanie to jest o tyle korzystne, że w przypadku weryfikacji zaproponowanego rozwiązania, producent nawozu będzie mógł w sposób prosty zapewnić źródło surowca do procesu otoczkowania. W kolejnej części przedstawiona zostanie charakterystyka otrzymanych materiałów.

- **Spektroskopia w podczerwieni**

Analizę otrzymanych materiałów oparto o analizę porównawczą. Do porównania wykorzystano widmo zawarte w bazach oprogramowania Omnic firmy THERMO Scientific dostarczonego wraz z spektroskopem. Na Rysunek 30 przedstawione zostały widma materiału oraz widmo wzorca. Zaznaczono na nim pasma charakterystyczne dla octanu celulozy. Porównując widmo materiału zsyntezowanego, zidentyfikować można wszystkie pasma charakterystyczne, co jednoznacznie potwierdza modyfikację celulozy w zamierzonym kierunku.

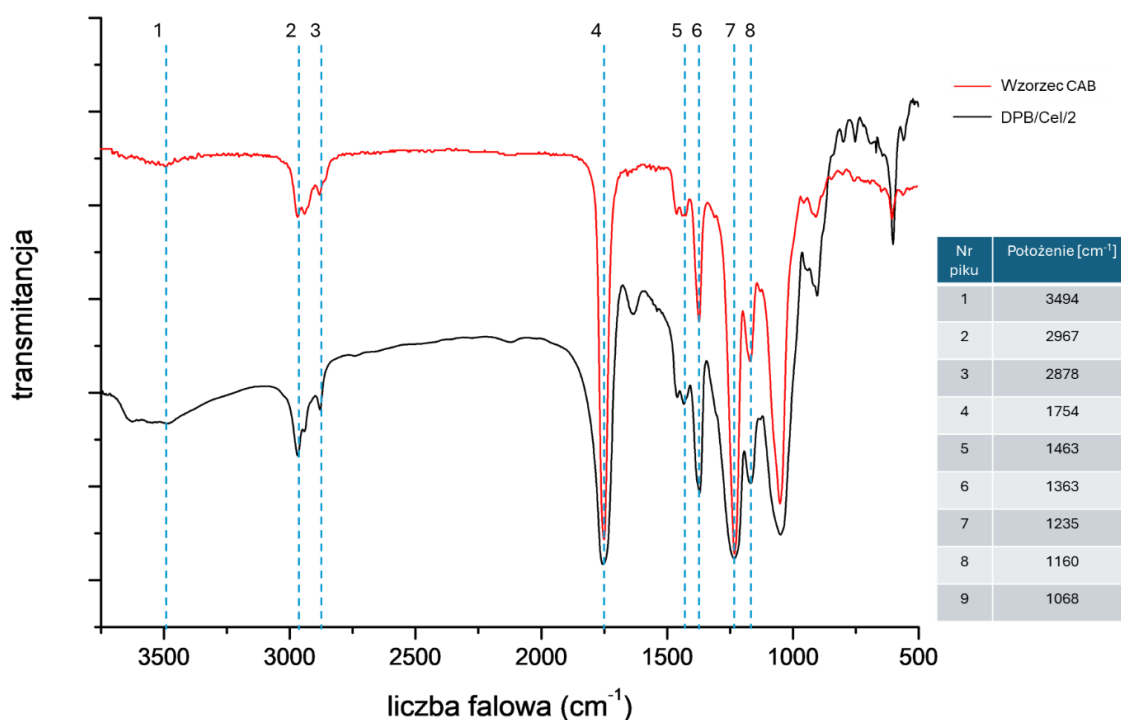


Rysunek 30 Widmo w podczerwieni syntezowanego octanu celulozy i widmo wzorca

Na widmie można dostrzec kilka charakterystycznych pików dla octanu celulozy. Szeroki pik obecny w 3481 cm^{-1} jest wynikiem drgań rozciągających O-H wolnych grup hydroksylowych, które nie uległy modyfikacji. Pasma pojawiające się przy 2863 cm^{-1} jest wynikiem drgań rozciągających -CH- w grupach metylowych (-CH₃). Pasma występujące przy wartości 1721 cm^{-1} sugeruje obecność grupy funkcyjnej C=O w strukturze octanu celulozy. Drgania ugrupowania estrowego C-O-C można zidentyfikować na podstawie obecności pików przy wartości 1357 cm^{-1} . Pasma pojawiające się przy wartości 1221 cm^{-1} jest wynikiem drgań wibracyjnych grupy CH₂. Pik w wartości 1035 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym C-O, natomiast pik o wartości 1673 cm^{-1} odpowiada drganiom wiązań C=C. Dodatkowo,

identyfikacja produktu została przeprowadzona poprzez porównanie z bazą widm referencyjnych dołączoną do oprogramowania spektroskopu.

Analogicznie potwierdzono estryfikację celulozy do octanomaślanu celulozy (CAB). Na Rysunek 31 ukazano widma materiału syntezowanego oraz widmo wzorca. Zaznaczono na nim pasma charakterystyczne dla octanomaślanu celulozy. Porównując widmo materiału zsyntezowanego, zidentyfikować można wszystkie pasma charakterystyczne, co również potwierdza modyfikację celulozy w zamierzonym kierunku.



Rysunek 31 Widmo w podczerwieni syntezowanego octanomaślanu celulozy i widmo wzorca

Na przedstawionym powyżej widmie octanomaślanu celulozy można zaobserwować następujące pasma: 3494 cm⁻¹ będące wynikiem drgań rozciągających γ O-H wolnych grup hydroksylowych, które nie uległy modyfikacji, 2967 cm⁻¹ - odpowiadające drganiom γ C-H w grupach O-CH₃, 2878 cm⁻¹, 1755 cm⁻¹ - odpowiadające drganiom γ C=O w grupach CH₃C(O)O, 1463 i 1384 cm⁻¹ odpowiadające drganiom δ C-H grup -CH₃ i -CH₂-, 1250 cm⁻¹ - odpowiadające drganiom γ C-O w grupach CH₃C(O)O, 1167, 1078 cm⁻¹ odpowiadające drganiom γ C-O w COCOC w polieterach. Dodatkowo pasma w obszarze daktyloskopowym widma pokrywają się z pikami widm referencyjnych dostępnych w bibliotece oprogramowania spektroskopu. Potwierdza to fakt, że otrzymanym produktem jest octanomaślan celulozy.

Identyfikacje modyfikacji celulozy z wykorzystaniem bezwodnika ftalowego wykonano na podstawie analizy z dostępnymi danymi literaturowymi [154][155].

- **Rozpuszczalność, pomiary parametru lepkości i gęstości**

Sprawdzona została rozpuszczalność w kilku standardowych rozpuszczalnikach organicznych. W Tabeli 19 zestawiono wyniki z prób rozpuszczalności. Do badania wykorzystano 15 g każdego produktu, z którego zamierzano przygotować 30 % roztwór. Przypadek braku lub niepełnej rozpuszczalności w Tabeli 19 zaznaczony został znakiem „-”, znak „+” dotyczy produktu o częściowym rozpuszczeniu i uzyskaniu mętnego roztworu, znak „++” świadczy natomiast o rozpuszczeniu materiału i uzyskaniu bezbarwnego roztworu.

Porównując wyniki z tabeli zauważyć można, że cztery z przetestowanych rozpuszczalników rozpuszczają otrzymane materiały całkowicie, dając jednorodne, przezroczyste roztwory. Do dalszych badań oznaczania parametru lepkości oraz gęstości wybrano aceton, mleczan etylu, THF, oraz mieszaninę dioksanu z wodą (m/m 9:1). Warty uwagi są również rozpuszczalniki, takie jak octan etylu oraz octan butylu, ze względu na wysokie powinowactwo do syntezowanych materiałów.

Tabela 19 Wyniki prób rozpuszczalności estryfikowanych próbek celulozy

Rozpuszczalnik	DPB/Cel/1	DPB/Cel/2	DPB/Cel/3
Woda	-	-	-
Etanol	-	-	-
Izopropanol	+	+	-
Aceton	++	++	++
Octan etylu	++	++	+
Octan butylu	++	++	+
n-heksan	-	-	-
Dioksan	+	+	+
Dioksan:H₂O	++	++	++
Mleczan etylu	++	++	++
THF	++	++	++
Węglan dimetylu	++	+	+

Węglan propylenu	++	+	+
Toluen:Etanol	++	++	+

Poniżej w Tabeli 20 zestawiono wyniki oznaczeń wykonanych z wykorzystaniem 30 % roztworów syntezowanych materiałów.

Tabela 20 Wyniki pomiaru parametru lepkości oraz gęstości wytypowanych próbek modyfikowanej celulozy

Pomiary 30 % r-ru	Parametr lepkości dynamicznej [mPa·s]				Gęstość [g/cm ³]			
	Aceton	THF	Mleczan etylu	r-r Dioksanu	Aceton	THF	Mleczan etylu	r-r Dioksanu
DPB/Cel/1	25	34	169	126	0,83	0,97	1,01	1,04
DPB/Cel/2	26	34	265	143	0,86	0,98	1,05	1,07
DPB/Cel/3	33	46	273	166	0,88	1,03	1,11	1,10

Na podstawie wykonanych oznaczeń stwierdzić można, że wyniki zarówno parametru lepkości jak i gęstości są zbliżone dla wszystkich trzech materiałów. Najniższe wartości uzyskano, wykorzystując do przygotowania roztworu acetonu dla próbki modyfikowanej na drodze estryfikacji bezwodnikiem octowym. Wydłużenie łańcucha modyfikującego grupę hydroksylową, poprzez modyfikacje celulozy bezwodnikiem kwasu butanowego, powoduje nieznaczne zwiększenie oznaczonych wartości. Próbka modyfikowana z wykorzystaniem bezwodnika kwasu ftalowego scharakteryzowana została najwyższymi wartościami zarówno parametru lepkości jak i gęstości. Na tym etapie badań modyfikacje te można pominąć w kontekście rozpatrywania ich jako materiałów do otoczkowania nawozów granulowanych.

2.2.1.4 Modyfikacja oleju konopnego

W ramach opracowanego przeglądu literaturowego (4.8 Olej konopny – oleje schnące) wykazano, że istnieje pewna grupa olejów naturalnych, zdolnych do tworzenia powłok w ściśle określonych warunkach. Olej konopny, należący do grupy olejów schnących, wybrany został jako surowiec pochodzenia naturalnego do prac modyfikacyjnych w celu wykorzystania go jako materiał powłokowy dla granulowanego nawozu otoczkowanego. Prace modyfikacyjne polegały na doborze odpowiedniego układu katalitycznego oraz warunków procesu

utwardzania oleju konopnego. W toku prac przetestowano szereg komercyjnie dostępnych katalizatorów, dedykowanych procesom utwardzania olejów schnących firmy Borchers®. Sykatory zawierały powszechnie wykorzystywane w tych procesach metale, takie jak mangan, kobalt, wapń. Sprawdzone zostały: sugerowana przez producenta mieszanina metali w produkcie Borchers® OXY-Coat oraz układy, w których wykorzystany został jeden katalizator w ilości 3 %. W trakcie trwania eksperymentu określona została optymalna, z aplikacyjnego punktu widzenia, temperatura oraz czas utwardzania oleju. W badaniach utwardzania rozlanej warstwy oleju mierzono czas do całkowitego wyschnięcia (brak efektu klejenia do metalowej szpatułki). Wyniki z przebiegu prac zamieszczone zostały poniżej. Istotną częścią prac badawczych dotyczących procesu utwardzania oleju konopnego było zapewnienie rozlania jednakowej warstwy. Schnięcie oleju przebiega z dostępem tlenu atmosferycznego – im grubsza warstwa, tym czas schnięcia dłuższy. Do badań wykorzystano aplikator czworokątny o standaryzowanych grubościach szczelin.

Badania nad optymalizacją procesu uzyskiwania utwardzonego oleju konopnego rozpoczęto od oceny czasu potrzebnego do utwardzenia czystego oleju, bez żadnych dodatków. Do tego celu nałożono olej konopny na szalki szklane i umieszczono je w suszarce, następnie ustawiono temperatury wygrzewania na poziomach 75, 100 i 125 °C. Wyniki badania przedstawione zostały w Tabeli 21.

Tabela 21 Wyniki z testu utwardzania oleju konopnego w różnych temperaturach

Temperatura[°C]	Czas[h]				
	1	12	24	48	96
75	-	-	-	+	+
100	-	-	+	++	++
125	-	-	++	+++	+++

Według danych zawartych w tabeli, olej konopny można utwardzić bez użycia jakichkolwiek dodatków, ale osiągnięcie satysfakcjonującego efektu wymaga 96 godzin, co zdecydowanie nie jest akceptowalne w kontekście wykorzystania tej substancji jako materiału otoczkującego.

Kolejną pracę ukierunkowano na dobranie katalizatora procesu. W literaturze naukowej najczęściej spotykanymi sykatywami są sole kobaltu(II) oraz manganu(II) i to one przetestowane zostały w pierwszej kolejności. Dodatkowo sprawdzono sód wapnia oraz specjalna mieszanina pod nazwą handlową Borchii® OXY-Coat. W pierwszym etapie badań przygotowane zostały mieszaniny oleju konopnego oraz katalizatora dodanego do układu w ilości 3 %. Próbkę tę wygrzewano przez 2 h w 120 °C a następnie wykonano ich widma w podczerwieni. Dla wszystkich próbek zaobserwowano spadek intensywności pasma powiązanego z obecnością wiązań podwójnych. Dla próbki zawierającej katalizator Borchii® OXY-Coat spadek intensywności był największy, jednakże porównywalny z innymi. Do dalszych prac dotyczących określenia optymalnej temperatury utwardzania przygotowano układy zawierające 3 % katalizatora. Widma przedstawione zostały na Rysunek 33. Obserwacje dotyczące próbek zastawiono poniżej w Tabeli 22.

Tabela 22 Obserwacje po wygrzewaniu próbek oleju konopnego z zastosowaniem różnych katalizatorów

Nazwa próby	Katalizator	Temperatura[°C]	Obserwacje (temp. otoczenia)
Wygrzewanie w piecu przez 2h w otwartych fiolkach			
DPB/OK/1	-	120	Ciemnobrunatna barwa, klarowny
DPB/OK/3	Mn		Ciemnoniebieska barwa, klarowny
DPB/OK/4	Co		Ciemnobrunatna barwa, klarowny
DPB/OK/5	Ca		Ciemnopomarańczowa barwa, mętny, po czasie rozwarstwiony
DPB/OK/6	OXY-Coat		Ciemnozielona barwa. mętny

Przygotowano trzy próbki, do dalszych prób nie została włączona sykatywa wapieniowa z obawy, że rozwarstwienie przejawiać się będzie niejednorodnością utwardzonego materiału. Następnie przygotowane próbki naniesiono na podłoże szklane za pomocą aplikatora. Kolejno wygrzewano określony czas przy różnych wartościach temperatury. Spis prób zebrano poniżej (Tabela 23).

Tabela 23 Obserwacje procesu utwardzania oleju konopnego w różnych warunkach temperaturowych z wykorzystaniem różnych katalizatorów

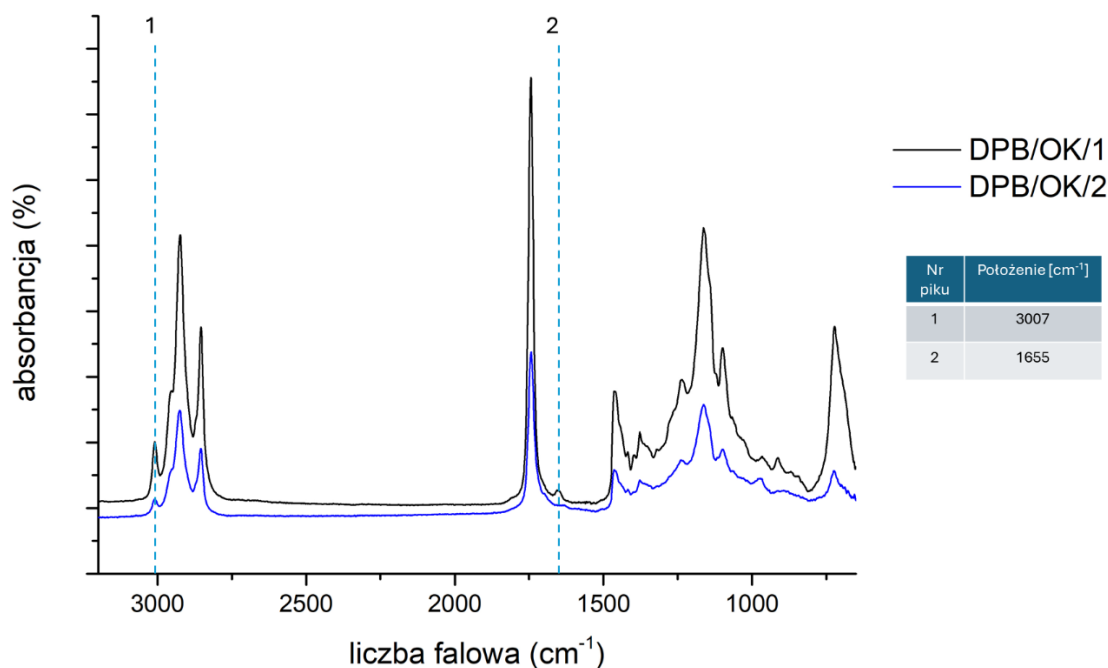
Nazwa próby	Katalizator	Temperatura[°C]	Obserwacje (po 1h)	Obserwacje (po 2h)
Wyrzewanie w piecu przez 2h na podłożu szklanym				
DPB/OK/7	-	110	Brunatna barwa, brak utwardzenia	Brunatna barwa, brak utwardzenia
DPB/OK/8	Mn		Brunatna barwa, klejenie się materiału do szpatułki	Brunatna barwa, klejenie się materiału do szpatułki
DPB/OK/9	Co		Brunatna barwa, klejenie się materiału do szpatułki	Brunatna barwa, klejenie się materiału do szpatułki
DPB/OK/11	OXY-Coat		Jasnobrązowa barwa. klejenie się materiału do szpatułki	Jasnobrązowa barwa. klejenie się materiału do szpatułki
DPB/OK/12	-	130	Brunatna barwa, brak utwardzenia	Brunatna barwa, brak utwardzenia
DPB/OK/13	Mn		Brunatna barwa, utwardzenie materiału	Ciemnobrunatna barwa, utwardzenie materiału
DPB/OK/14	Co		Brunatna barwa, klejenie się materiału do szpatułki	Brunatna barwa, utwardzenie materiału
DPB/OK/16	OXY-Coat		Brązowa barwa, mętna warstwa, utwardzenie materiału	Ciemnobrązowa barwa, mętna warstwa, utwardzenie materiału
DPB/OK/17	-	150	Ciemnobrunatna barwa, brak utwardzenia	Ciemnobrunatna barwa, brak utwardzenia
DPB/OK/18	Mn		Ciemnobrunatna barwa, utwardzenie materiału	Bardzo ciemnobrunatna barwa, miejscami czarne punkty, utwardzenie materiału

DPB/OK/19	Co		Brunatna barwa, utwardzenie materiału	Bardzo ciemnobrunatna barwa, miejscami czarne punkty, utwardzenie materiału
DPB/OK/21	OXY-Coat		Ciemnobrązowa barwa, mętna warstwa, utwardzenie materiału	Bardzo ciemnobrunatna barwa, miejscami czarne punkty, utwardzenie materiału

W badaniach sprawdzono trzy temperatury z zakresu 110-150 °C, za każdym razem analizując warstwę tej samej grubości. Na podstawie obserwacji stwierdzono, że w temperaturze 130 °C już po godzinie zaobserwowano całkowite utwardzenie w przypadku zastosowanie sykatywy manganowej oraz mieszaniny OXY-Coat. Pomimo, że w przypadku temperatury 150 °C całkowite utwardzenie zachodziło już po godzinie, to w efekcie końcowym otrzymane warstwy były dużo ciemniejsze (miejscami czarne), co może świadczyć o częściowej degradacji materiału. W przypadku prób prowadzonych w temperaturze 110 °C nie zaobserwowano utwardzenia w żadnym przypadku w określonym w teście czasie. Prace aplikacyjne dotyczące otrzymywania otoczek z wykorzystaniem oleju konopnego rekomenduje się prowadzić w temperaturze 130 °C stopni z zastosowaniem katalizatora manganowego lub OXY-Coat.

- **Spektroskopia w podczerwieni**

Na podstawie widm w podczerwieni potwierdzić można, że utwardzanie oleju następuje poprzez sieciowanie w miejscu wiązań podwójnych. Intensywność pasm odpowiadających ugrupowaniom wiązań nienasyconych maleje dla próbki oleju utwardzonego. Również intensywność pików spada w przypadku widma oleju utwardzonego, co jest typowe dla badań ciał stałych.

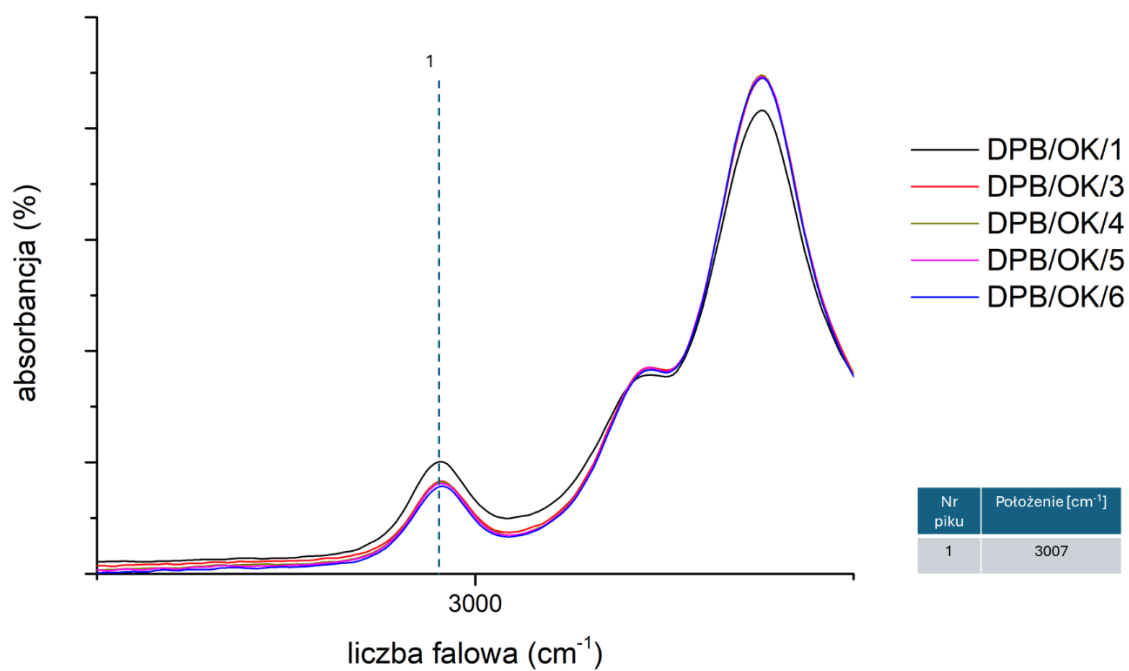


Rysunek 32 Widma w podczerwieni próbek surowca oraz utwardzonego oleju konopnego

Otrzymane widma FTIR próbek DPB/OK/1 i DPB/OK/2 przedstawione na Rysunek 32 różnią się od siebie. Na widmie próbki surowca widoczne jest intensywne pasmo 3007 cm⁻¹ (ν C-H cis =CH), którego intensywność spada w przypadku widma próbki oleju utwardzonego. W widmie utwardzonego oleju stwierdzono zanik pasm od grup =CH pojawiającego się przy 1655 cm⁻¹ (ν C=C cis-olefin). Uzyskane wyniki analityczne potwierdzają otrzymanie utwardzonego materiału polimerowego typu poliestrów.

Na Rysunek 33 zestawione zostały fragmenty widm próbek otrzymanych przez dwugodzinne wygrzewanie w temperaturze 120 °C. Na podstawie widm stwierdzić można niewielki spadek intensywności pików położonych przy 3007 cm⁻¹, którego obecność powiązać można z istnieniem wiązań nienasyconych, w próbkach z dodatkiem katalizatora. Oznacza to, że pod wpływem temperatury, w dostępie atmosfery powietrza, niewielkie zmiany zachodzą w strukturze oleju w obszarze wiązań nienasyconych. Najniższą intensywność tego pasma

zaobserwowano dla próbki z dodatkiem Borch[®]OXY-Coat. Należy jednak stwierdzić, że intensywność tych pasm dla każdej z próbek z katalizatorem jest bardzo zbliżona.



Rysunek 33 Widma w podczerwieni próbek oleju konopnego z dodatkiem katalizatora wygrzewane przez 2h w 120 °C

2.2.2 Biodegradacja

Wyniki biodegradacji, jako fundamentalnego dla całej pracy aspektu, zebrane zostały oddzielnie od reszty wyników dotyczących charakterystyki materiałów. Proces badań nad biodegradacją jest czasochłonny i może trwać nawet do sześciu miesięcy. W związku z tym, do testów wybrano jedynie próbki, które wykazały obiecujące wyniki w poprzednich badaniach. Spis próbek zebrano w Tabeli 24. Wykonane zostały badania wstępne opierające się na 28-dniowym teście w warunkach wodnych oraz długoterminowe badania z wykorzystaniem warunków glebowych celem symulacji warunków zbliżonych do rzeczywistych. Opis metod zawarty został w p. 5.1.1. Badania biodegradacji.

Tabela 24 Spis materiałów poddanych testom biodegradacji

Lp.	Nazwa próbki	Materiał
1	DPB/Lig/Sur	Lignina
2	DBP/Cel/Sur	Celuloza
3	DBP/Lig/1	Lignina estryfikowana
4	DBP/Lig/25	Lignina eteryfikowana
5	DBP/Cel/1	Celuloza estryfikowana
6	DBP/OK/13	Utwardzony olej konopny

2.2.2.1 Badania biodegradacji według wytycznych OECD 301 F

Przesiewowe badanie podatności na biodegradację według wytycznych OECD 301F jest metodą pozwalającą na wstępną ocenę materiału w teście prowadzonym przez 28 dni w warunkach wodnych. Wartość procentową biodegradacji oblicza się na podstawie analizy zużytego tlenu. W ramach realizacji prac dotyczących oznaczeń przygotowano pożywkę mineralną oraz inokulum. Pożywkę mineralną sporządzono poprzez zmieszanie 10 cm³ roztworu A z 800 cm³ wody, a następnie dodano po 1 cm³ roztworów B, C i D i uzupełniono wodą do objętości 1000 cm³. Skład roztworów podstawowych przedstawiono w Tabeli 25.

Tabela 25 Skład roztworów podstawowych wykorzystanych do badań biodegradacji OECD 301F

W każdym przypadku naważki rozpuszczono w wodzie i uzupełniono do objętości 1000 cm ³ .		Ilość[g]
A	Dwuwodoroortofosforan(V) potasu	8,50
	Wodoroortofosforan(V) potasu	21,75
	Dihydrat Wodoroortofosforanu(V) sodu	33,40
B.	Chlorek amonu	0,50
C.	Chlorek wapnia bezwodny	27,50
D.	Heptahydrat siarczanu(VI) magnezu	22,50
	Heksahydrat chlorku żelaza(III)	0,25

Inokulum stanowił osad czynny, pobrany z II wypływu komory biologicznej Oczyszczalni Ścieków Komunalnych w Kędzierzynie-Koźlu. Tego samego dnia wykonano kontrolę osadu czynnego. Osad dobrze pracujący i sedymentujący.

Zawiesinę osadu czynnego oznaczono metodą wagową na sączku po odfiltrowaniu znanej objętości osadu czynnego i wysuszeniu w temperaturze 105 °C do stałej masy (zgodnie z procedurą własną Łukasiewicz – ICSO BA-AF/PB-06 „Oznaczanie zawiesiny osadu czynnego”). Stężenie suchej masy osadu wyniosło odpowiednio 8,589 g/dm³.

Badanie prowadzone zostało w następujący sposób: do butelek dla substancji badanej wprowadzono odpowiednią ilość próbki tak, aby w mieszaninach otrzymać stężenie dające co najmniej 50 mg Teoretycznego Zapotrzebowanie Tlenu (TZT/ThOD) na litr. Następnie dodano pożywkę oraz zaszczepiono osadem czynnym.

Butelki z materiałem odniesienia zawierały roztwór glikolu w pożywce o stężeniu końcowym 100 mg/l oraz odpowiednią ilość osadu czynnego. Próby ślepe przygotowano z pożywki zaszczepionej osadem czynnym. W kontroli toksyczności znajdowało się zaszczepione osadem czynnym podłoże mineralne zawierające badaną substancję oraz materiał odniesienia w stężeniach, taki jak w układach dla badanej substancji i kontroli procedury. Inkubacja następowała w warunkach ciągłego mieszania przez 28 dni w temperaturze 22 ± 2 °C. Na podstawie uzyskanych wyników poboru tlenu w danych mieszaninach dokonano oceny podatności na rozkład biologiczny badanej substancji w środowisku wodnym w odniesieniu do teoretycznego zapotrzebowania na tlen.

Badanie biodegradacji według tych wytycznych polega na oznaczeniu poboru tlenu w badanych układach. Wyniki oznaczeń zebrano w Tabela 26.

Tabela 26 Wyniki pomiarów poboru tlenu w badaniu podatności na biodegradację

Lp.	Nazwa próbki	Pobór tlenu[mg/l]				
		t= 0	t= 7	t= 14	t= 21	t= 28
1	DPB/Lig/Sur	0,0 ± 0,0	14,6 ± 5,9	24,9 ± 5,9	28,1 ± 0,0	29,6 ± 6,0
2	DBP/Cel/Sur	0,0 ± 0,0	16,2 ± 6,9	24,4 ± 7,2	30,3 ± 2,0	31,1 ± 5,0
3	DBP/Lig/1	0,0 ± 0,0	14,9 ± 5,9	22,8 ± 5,9	26,7 ± 0,0	28,6 ± 5,3
4	DBP/Lig/25	0,0 ± 0,0	17,7 ± 2,1	25,8 ± 5,8	28,9 ± 6,2	34,7 ± 6,3
5	DBP/Cel/1	0,0 ± 0,0	8,4 ± 0,0	12,7 ± 2,0	15,5 ± 2,0	19,7 ± 4,0
6	DBP/OK/13	0,0 ± 0,0	9,3 ± 11,0	21,7 ± 10,3	43,4 ± 4,2	36,6 ± 14,8
7	Materiał odniesienia	0,0	80,6	106,4	114,2	116,0
8	Próba kontrolna	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,2 ± 4,0	8,3 ± 0,1	7,8 ± 4,0

Następnie na podstawie wyników ilości pobranego tlenu wylicza się BZT, a kolejno procentową wartość podatności na biodegradację. Wyniki przedstawiono w Tabela 27.

Zgodnie z wytycznymi OECD badana substancja może wykazywać niekorzystne działanie w stosunku do osadu czynnego w przypadku, gdy w ciągu 14 dni w kontroli toksyczności poziom biodegradacji substancji referencyjnej będzie niższy niż 35 %. Uzyskane wyniki wskazują, iż żadna z dostarczonych badań substancji, nie wykazuje toksyczności w stosunku do zastosowanych mikroorganizmów.

Tabela 27 Wyniki testu biodegradacji według wytycznych OECD 301 F

Lp.	Nazwa próbki	Biodegradacja [%]
1	DPB/Lig/Sur	12,9 ± 3,4
2	DBP/Cel/Sur	13,4 ± 2,7
3	DBP/Lig/1	11,9 ± 2,4
4	DBP/Lig/25	10,1 ± 2,8
5	DBP/Cel/1	8,7 ± 3,0
6	DBP/OK/13	11,1 ± 3,1
7	Materiał odniesienia	83,7

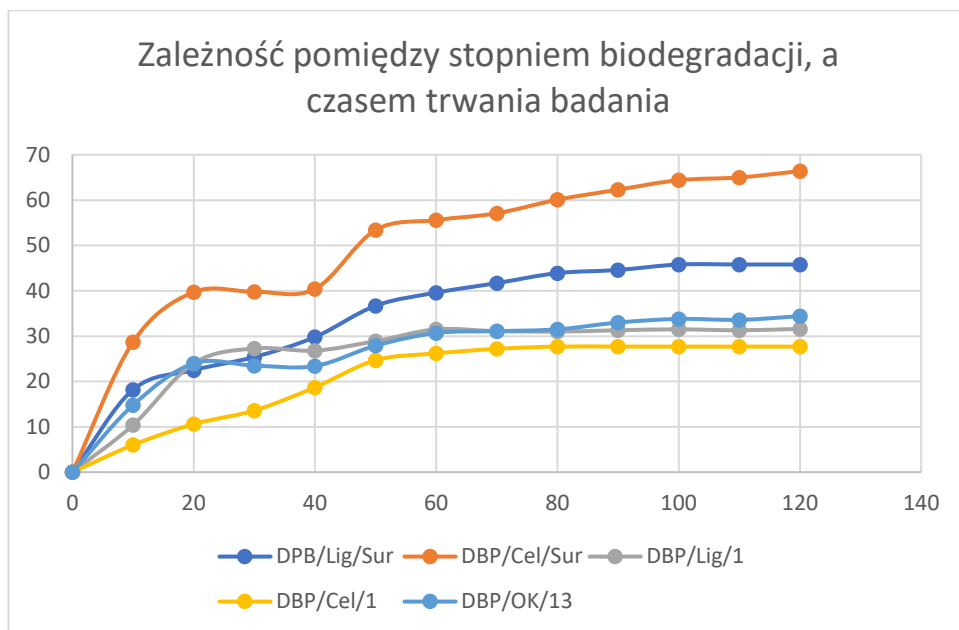
Wartości uzyskanych wyników biodegradacji dla badanych materiałów mieściły się w zakresie od 8,7 % dla octanu celulozy do 11,9 % dla octanu ligniny. Badanie trwało 28 dni, otrzymane wyniki pozwalają zakładać, że materiały ulegną biodegradacji w wymaganym stopniu w określonym przez rozporządzenie terminie.

2.2.2.2 Badania biodegradacji według PN-EN ISO 17556:2019

Badanie określające podatności na biodegradację tlenową w środowisku glebowym wykonano według PN-EN ISO 17556:2019-07 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej materiałów polimerowych w glebie za pomocą pomiaru zapotrzebowania tlenu w respirometrze lub ilości wydzielonego ditlenku węgla. Metoda miała na celu uzyskanie optymalnego tempa biodegradacji materiału z tworzywa sztucznego w badanej glebie poprzez kontrolowanie wilgotności badanej gleby oraz określenie ostatecznej biodegradowalności materiału. Tworzywo sztuczne, które było jedynym źródłem węgla i energii, umieszczono w glebie, następnie określono BZT. Wartość procentową biodegradacji obliczono na podstawie pomiaru ilości zużytego tlenu w butelce z badaną substancją, skorygowaną o pobór w równoległej ślepej próbie i wyrażono jako stosunek procentowy do teoretycznego zapotrzebowania na tlen (ThOD). Czas trwania badania wynosić może do 6 miesięcy. Badanie może być skrócone lub wydłużone aż do osiągnięcia fazy plateau, nie zaleca się wydłużanie badania dłużej niż 2 lata. Badanie prowadzono z wykorzystaniem certyfikowanej gleby zakupionej w firmie Lufta Speyer. Jako materiał odniesienia wykorzystano celulozę oraz ligninę wykorzystaną do badań.

Badania prowadzono w zamkniętych butelkach, gdzie ilość podłoża w każdym układzie wynosiła 100 g gleby, a ilość próbki badanej lub materiału odniesienia wynosiła 100 mg. Zawartość wody dostosowano do 50 % całkowitej zdolności zatrzymania wody przez glebę. W butelkach przeznaczonych dla substancji badanej umieszczono glebę na dnie, dodano materiał badany w postaci proszku i dokładnie wymieszano. Próby ślepe zawierały wyłącznie glebę.

Inkubację przeprowadzono w warunkach ograniczonego światła przez 100 dni w temperaturze 25 ± 1 °C. W określonych dniach uzupełniano ubytek wody i zmieniano pochłaniacz wilgotności. Pomiar rejestrowano automatycznie co 24 godziny. Na podstawie uzyskanych wyników dotyczących poboru tlenu w poszczególnych układach, dokonano oceny podatności badanych substancji na rozkład biologiczny w środowisku glebowym. Wyniki testu zestawiono na wykresie (Rysunek 34).



Rysunek 34 Zależność pomiędzy stopniem biodegradacji, a czasem trwania badania

Analizując otrzymane wyniki stwierdzić można, że materiały będące przedmiotem badań wykazują tendencję do rozkładu w warunkach prowadzenia testu. W 120-dniowym badaniu, testowane materiały charakteryzowała biodegradacja na poziomie 27,7-34,4 %. Surowce wykorzystane jako materiały odniesienia uzyskały wyniki 45,8 % (lignina) i 66,4 % (celuloza). Uzyskane wyniki sugerują, że w okresie przewidzianym w rozporządzeniu, materiały rozłożą się na wymaganym poziomie. Zgodnie z rozporządzeniem UE 2019:1009 w ciągu 48 miesięcy od uwolnienia deklarowanej ilości składników odżywczych, materiał powinien rozłożyć się w co najmniej 90 %, przeliczając na węgiel organiczny. By jednoznacznie stwierdzić czy materiał będzie spełniał wymagania stawiane przez rozporządzenie, konieczne jest wykonanie badań według wytycznych, które jak do tej pory (na dzień 15.07.2024) nie zostały przedstawione.

2.2.3 Otoczkowanie nawozów granulowanych

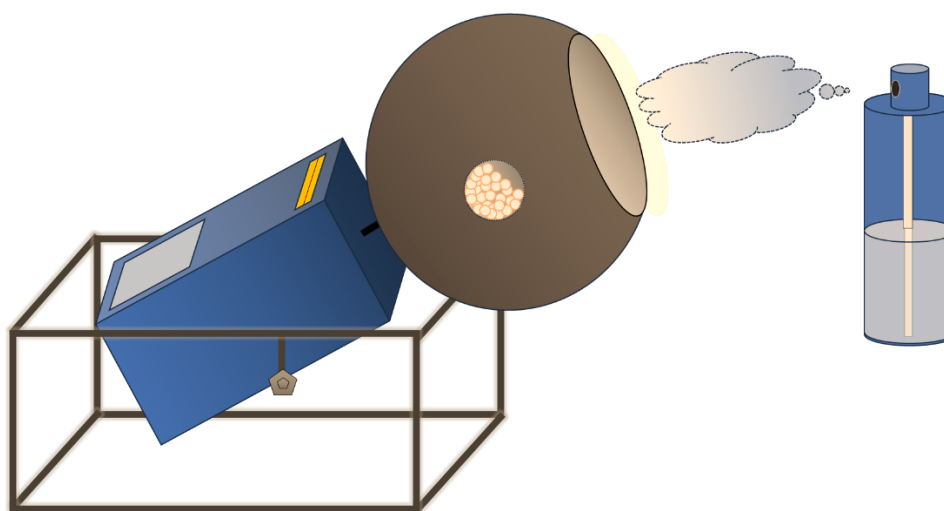
- **Ustawienia początkowe prowadzenia procesu otoczkowania**

Na podstawie wcześniej wybranych materiałów oraz wytypowanych dla nich rozpuszczalników Tabela 28 przeprowadzone zostały próby otrzymywania nawozów otoczkowanych.

Tabela 28 Spis materiałów i odpowiednich dla nich rozpuszczalników wykorzystanych do prac badawczych dotyczących otoczkowania nawozu granulowanego

Lp.	Nazwa próbki	Materiał	Rozpuszczalnik
1	DBP/Lig/1	Acetylowana lignina	aceton
2	DBP/Lig/25	Propoksylowana lignina	THF
3	DBP/Cel/1	Acetylowana celuloza	aceton
4	DBP/OK/13	Olej konopny + kat. Mn	-

Nawozy otoczkowane wykonane zostały z wykorzystaniem autorskiej aparatury wykonanej w Ł-ICSO opisanej w podrozdziale 2.1.4 Otoczkowanie nawozów granulowanych w bębnie laboratoryjnym oraz przy użyciu ręcznego atomizera o pojemności 100 ml wykonanego z polipropylenu. Ilustrowany schemat pokazano poniżej na Rysunek 35.



Rysunek 35 Schemat otrzymywania nawozów otoczkowanych

W trakcie badania użyto nawóz wieloskładnikowy o składzie NPK (Mg, S) 12-11-18 (+2,7 +29), w charakterze rdzenia nawozu otoczkowanego. Nawóz występujący na rynku pod handlową nazwą POLIFOSKA® START pochodzi od polskiego producenta Grupa Azoty. Badania nad procesem otoczkowania rozpoczęto od ustalenia ilości wsadu, kąta nachylenia.

Obserwacje dotyczące pierwszego etapu badań zebrano w Tabela 29. Następnie wykonano prace dotyczące ustawienia prędkości obrotowej bębna oraz dodano strumień azotu jako gazu obojętnego, mającego na celu poprawę suszenia i mieszania wsadu w bębnie. Prace te przeprowadzono z użyciem granulowanego nawozu DPB/OTO/NPK, który wcześniej przesiano do rozmiaru 3-4 mm. W Tabela 30 zebrano obserwacje dotyczące pracy złoża przy różnych ustawieniach i warunkach pracy bębna. Badania dotyczące określenia ilości wsadu prowadzono przy obrotach bębna 50 RPM. Ustawienia kąta nachylenia prowadzono z wykorzystaniem 100 g nawozu i przy obrotach bębna 50 RPM. Oba przypadki rozpatrywano bez dodatkowego nadmuchu azotu.

Tabela 29 Obserwacje dotyczące pracy złoża przy różnych ustawieniach i warunkach pracy bębna. Proces prowadzony przy zmiennej ilości wsadu i różnym kątem nachylenia

Lp.	Nazwa próbki	Ustawienia	Wartość	Obserwacje
1	DPB/OTO/1	Ilość wsadu [g]	50	Granule nawozu przesuwiają się po dnie bębna
2	DPB/OTO/2		100	Granule nawozu obracają się w całej objętości wsadu wewnątrz bębna
3	DPB/OTO/3		150	Granule nawozu obracają się w objętości bębna, nadmiar nawozu wyleciał z komory
4	DPB/OTO/4	Kąt nachylenia bębna względem podłoża [°]	20	Granule nawozu przesuwiają się po dnie bębna, za małą prędkość
5	DPB/OTO/5		30	Granule nawozu przesuwiają się po dnie bębna, jedynie większe granule przesuwiają się do przodu
6	DPB/OTO/6		40	Granule nawozu obracają się w całej objętości wsadu wewnątrz bębna
7	DPB/OTO/7		50	Granule nawozu obracają się nierównomiernie w objętości wsadu wewnątrz bębna,

Kolejne prace dotyczące ustawień prędkości obrotowej bębna oraz wykorzystania dodatkowego strumienia azotu prowadzono z wykorzystaniem 100 g nawozu oraz bębniem ustawionym pod kątem 40° względem podłoża. Wyniki zebrano w Tabela 30.

Tabela 30 Obserwacje dotyczące pracy złoża przy różnych ustawieniach i warunkach pracy bębna, przy zmiennych obrotach bębna oraz z dodatkowym nadmuchem strumienia azotu

Lp.	Nazwa próbki	Ustawienia	Wartość	Obserwacje
1	DPB/OTO/8	Obroty bębna [1/min]	10	Granule z powierzchni wsadu delikatnie przemieszczają się
2	DPB/OTO/9		30	Granule przemieszczają się w połowie wsadu bębna
3	DPB/OTO/10		50	Granule poruszają się w całej objętości wsadu bębna, z równomierną prędkością
4	DPB/OTO/11		100	Jedynie część granuli przemieszcza się, większość przylega do powierzchni ścianki bębna
5	DPB/OTO/12		150	Wszystkie granule przylegają do ścianki bębna, brak ruchu złoża.
6	DPB/OTO/14	Nadmuch azotu [stopień otwarcia zaworu]	$\frac{1}{4}$	Zwiększenie ruchliwości poruszającego się złoża spowodowane możliwością ukierunkowania strumienia
7	DPB/OTO/15		$\frac{1}{2}$	Część granul wypada z bębna podczas ukierunkowania strumienia na ziarno
8	DPB/OTO/16		1	Niezależnie od kierunku strumienia granule zostają wydmuchane z bębna

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących ustawień początkowych bębna, określono warunki prowadzenia procesu. Dalsze prace były realizowane przy nachyleniu bębna pod kątem 40° względem podłoża, z prędkością 50 obrotów na minutę oraz nadmuchem azotu przy otwarciu 25 %. Kolejnym krokiem było dobranie odpowiedniej temperatury procesu dla różnych rozpuszczalników. Przygotowano 30 % roztworu z wybranymi rozpuszczalnikami: aceton dla estryfikowanej ligniny i celulozy oraz THF dla eteryfikowanej ligniny. Natrysk materiałów prowadzono okresowo, pozwalając na częściowe odparowanie rozpuszczalnika po każdej porcji. Przeprowadzono testy otoczkowania nawozu w temperaturze otoczenia (~22 °C) oraz w dwóch wartościach podwyższonej temperatury 30 i 40 °C. Na początku sprawdzono, ile porcji jednorazowo można natryśnąć na ziarna nawozu. Ilość tę określono na pięć natryśnięć i w takim systemie prowadzono dalsze prace. Do testów

wykorzystano 10 g roztworu każdego materiału, próby z olejem konopnym wykonano dodając olej porcjami bezpośrednio na ziarno nawozu. Parametry oraz obserwacje dotyczące wykonanych prób zebrano poniżej w Tabeli 31 oraz Tabeli 32.

Tabela 31 Obserwacje dotyczące pracy złoża przy różnych ustawieniach i warunkach. Proces prowadzony w różnej temperaturze. Wykorzystano estryfikowaną DBP/Lig/1 oraz eteryfikowaną ligninę DBP/Lig/25

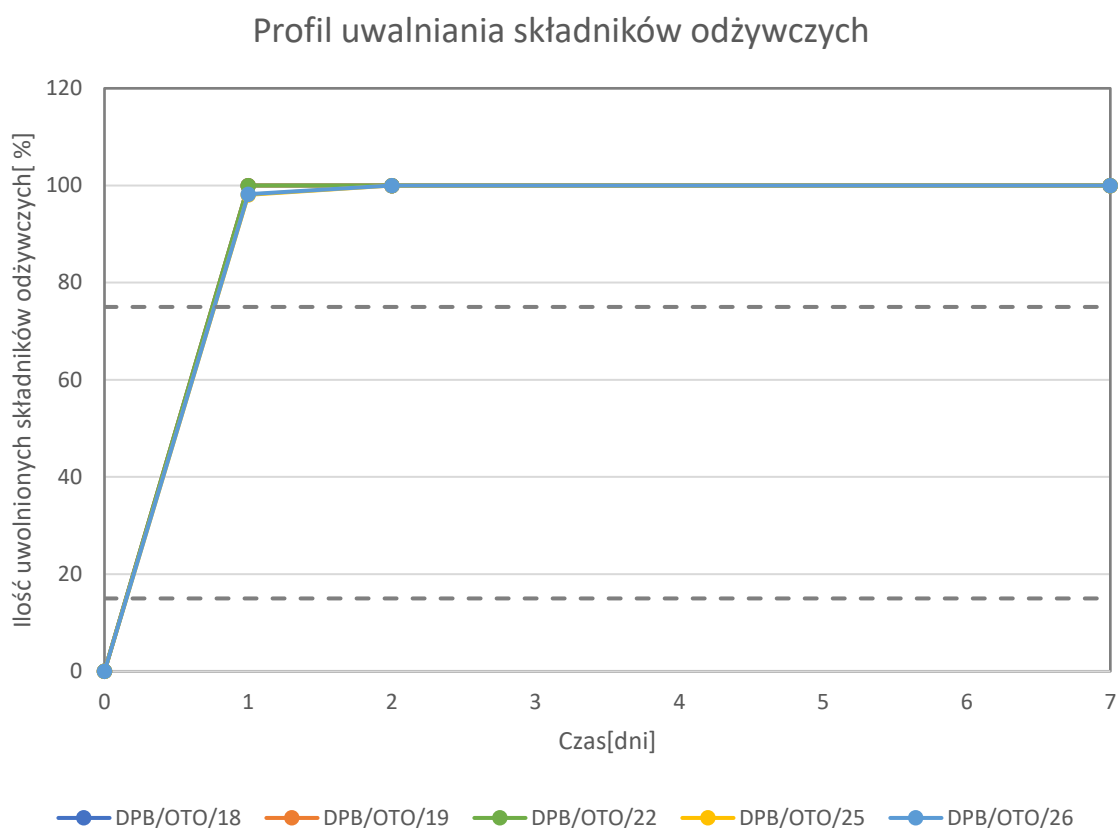
Lp.	Nazwa próbki	Wykorzystany materiał	Temperatura[°C]	Obserwacje
1	DPB/OTO/17	DBP/Lig/1	22	Odprowadzenie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu przebiegało powoli, granule tworzyły aglomeraty w trakcie otoczkowania. Niewielkie defekty powierzchni nawozu.
2	DPB/OTO/18		30	Dobre odprowadzenie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu, granule tworzyły niewielkie aglomeraty (2-3 ziarna) Brak zaobserwowanych defektów nawozu.
3	DPB/OTO/19		40	Bardzo dobre odprowadzenie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu, granule nie tworzyły aglomeratów. Brak zaobserwowanych defektów nawozu
4	DPB/OTO/20	DBP/Lig/25	22	Odprowadzenie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu przebiegało bardzo powoli, moment, w którym granule były sklezione trwał długo co skutkowało defektami w powierzchni ziaren
5	DPB/OTO/21		30	Odprowadzenie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu przebiegało powoli, moment, w którym granule były sklezione trwał długo co skutkowało niewielkimi defektami w pojedynczych ziaren

6	DPB/OTO/22		40	Odparowanie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu przebiegåo sprawniej, moment, w którym granule były sklezione trwał krótką chwilę, w przygotowanym nawozie nie zaobserwowano defektów powierzchni
---	------------	--	----	---

Tabela 32 Obserwacje dotyczące pracy złoza przy różnych ustawieniach i warunkach. Proces prowadzony w różnej temperaturze. Wykorzystano estryfikowaną celulozę DPB/Cel/1 oraz modyfikowany olej konopny DP/OK/13

Lp.	Nazwa próbki	Wykorzystany materiał	Temperatura[°C]	Obserwacje
8	DPB/OTO/24	DBP/Cel/1	22	Odparowanie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu przebiegåo powoli, granule tworzyły aglomeraty w trakcie otoczkowania.
9	DPB/OTO/25		30	Dobre odparowanie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu, granule tworzyły niewielkie aglomeraty (2-3) ziarna. Brak zaobserwowanych defektów nawozu
10	DPB/OTO/26		40	Bardzo dobre odparowanie rozpuszczalnika w trakcie prowadzenia procesu, granule nie tworzyły aglomeratów. Brak zaobserwowanych defektów nawozu
9	DPB/OTO/29	DBP/OK/13	22	Brak zauważalnych zmian przez pierwszą dobę prowadzenia procesu, zbyt niska temperatura nie pozwala na utwardzenie materiału na powierzchni granuli, zauważalne zbrylenie granul po upływie 24 h.
10	DPB/OTO/30		30	
11	DPB/OTO/31		40	

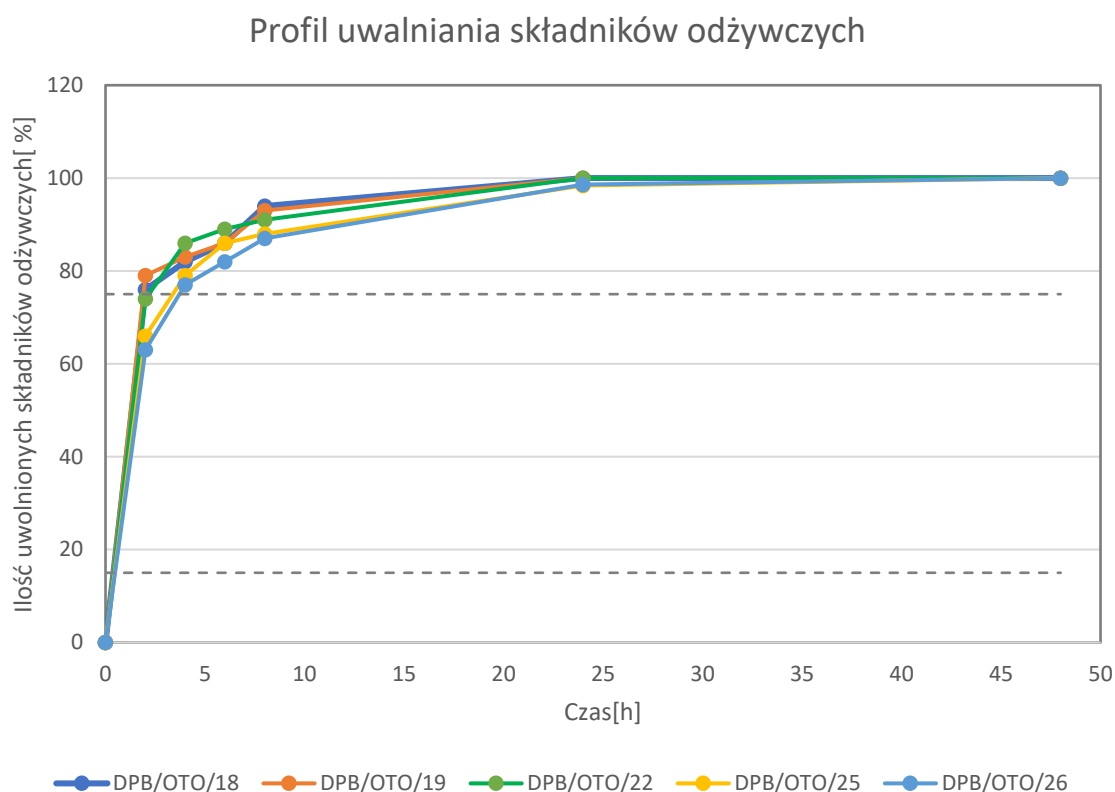
Na podstawie powyższych obserwacji stwierdzono, że w wyższej temperaturze proces odparowania rozpuszczalnika trwa najkrócej, w związku z tym zdecydowano, że proces prowadzony będzie w temperaturze 40 °C. W przypadku prób dotyczących wykorzystania oleju konopnego zauważono (po długim czasie prowadzenia procesu), że wsad bębna zaczął się z czasem zbrylać i sklejać (ok 22 h prowadzenia procesu po dodaniu pierwszej porcji z zamierzonych trzech gram oleju). Na tej podstawie stwierdzono, iż bezrozsuszczeniowy sposób otoczkowania olejem konopnym w warunkach procesu otoczkowania poprzez natrysk z roztworu jest nieefektywny. W pozostałych przypadkach osiągnięto zamierzony cel, nanosząc około 3 g materiału otoczki na każdy z nawozów. Na podstawie pomiarów przyrostu masy nawozu przed i po otoczkowaniu, określono średnią wydajność procesu na poziomie 88 % (+/- 2 %). Część strat spowodowana została przez kwestie rozwiązań technicznych. Materiał częściowo trafił na ściany wewnętrzne bębna oraz częściowo w formie roztworu został w atomizerze. Otrzymane otoczkowane nawozy poddano ocenie w teście wodnym według PN-EN-13266 Nawozy wolnodziałające: Oznaczanie uwalniania składników odżywczych – Metoda dla nawozów otoczkowanych. Norma ta określa ilości uwalnianych składników odżywczych w czasie, według których dany nawóz zaklasyfikowany może zostać jako nawóz wolnouwalniający. W teście tym sprawdzono materiały, które nie wykazywały defektów powierzchni. Wyniki przedstawiono poniżej na Rysunek 36.



Rysunek 36 Profil uwalniania składników odżywczych nawozów otoczkowanych w badaniach dotyczących dobrania ustawień poczynkowych prowadzenia procesu (Wersja 1)

Analizując stężenie azotu w próbkach wodnych stwierdzono całkowite uwolnienie składników odżywczych po pierwszym dniu testu. W związku z tak szybkim tempem uwalniania składników odżywczych, doświadczenie powtórzono, z tą różnicą, że próbki pobierano co dwie godziny przez pierwsze 8 godzin, a następnie po 24 i 48 godzinach prowadzenia testu. Profil uwalniania składników odżywczych pokazano na Rysunek 37. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że wszystkie próbki uwolniły ponad połowę składników odżywczych już w pierwszych dwóch godzinach testu. Dzięki zwiększeniu częstotliwości pobierania próbek zauważono stopniowe uwalnianie azotu w pierwszych ośmiu godzinach prowadzenia testu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zastosowanie syntezowanych materiałów powoduje spowolnienie uwalniania składników odżywczych, jednakże ilość materiału nie pozwala na spełnienie wymagań opisanych w normie. Próbki z olejem konopnym odrzucono na tym etapie badań. Materiał ten nanoszony będzie w inny sposób (opisany w dalszej części pracy).



Rysunek 37 Profil uwalniania składników odżywczych nawozów otoczkowanych w badaniach dotyczących doboru ustawień początkowych prowadzenia procesu (Wersja 2)

- **Dobór ilości materiału otoczki**

Po ustaleniu początkowych wartości parametrów prowadzenia procesu otoczkowania, kolejnym punktem realizacji prac było przygotowanie serii nawozów otoczkowanych z wykorzystaniem różnej ilości materiału. Określenie ilości otoczki jest niezbędne w celu zapewnienia zgodności stosowanego nawozu z normą PN-EN-13266. W ramach badań wykonane zostały nawozy otoczkowane z wykorzystaniem syntezowanych materiałów. Jedynie w przypadku estru celulozy zdecydowano się na wykorzystanie komercyjnie dostępnego octanu celulozy firmy Eastman.

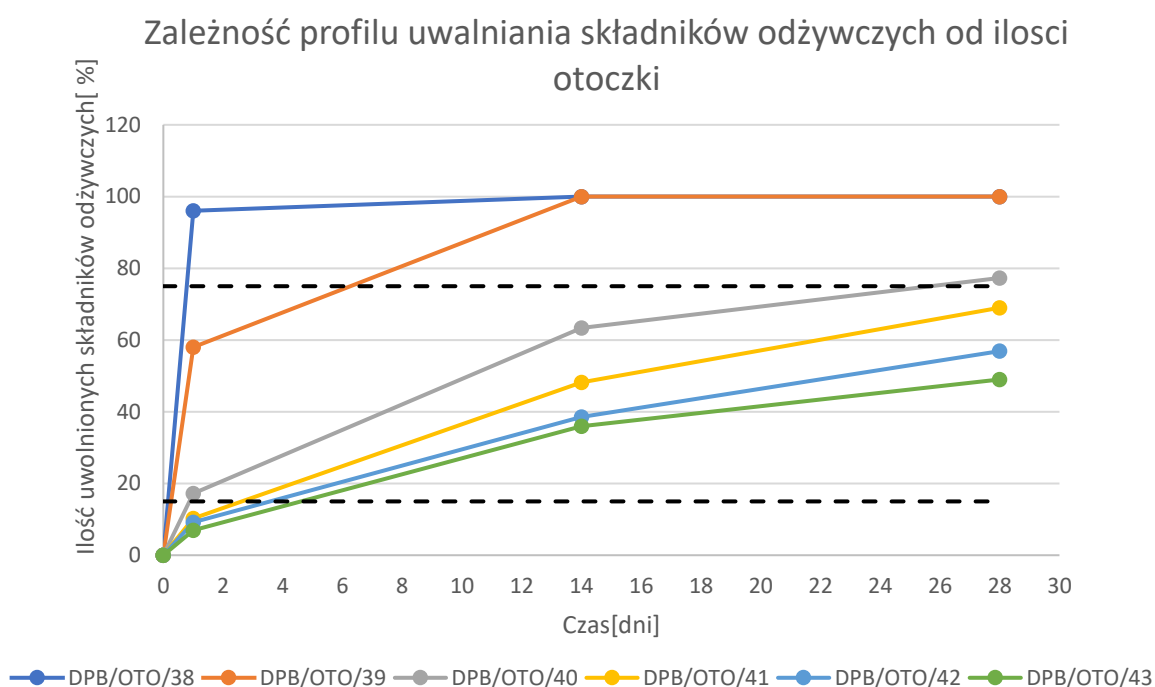
Zmiana ta podyktowana została praktycznymi aspektami realizacji prac. Octan celulozy jest substancją posiadającą własny numer CAS 9004-35-7. Jego otrzymywanie jest dobrze rozpoznane, a fakt, że pojawia się on w ofercie handlowej, pozwala na zaplanowanie toku produkcji nawozu otoczkowanego. Ustandaryzowany proces produkcji zapewnia gwarantowaną jakość materiału oraz jego powtarzalność pod względem właściwości fizykochemicznych. Wykorzystanie materiału komercyjnie dostępnego pozwala na wyliczenie kosztów wytworzenia partii nawozów. Stwarza również możliwość negocjacji ceny

w przypadku zakontraktowanego zakupu większej ilości. W przypadku modyfikacji ligniny, numery CAS nie zostały nadane. Spowodowane jest to przede wszystkim faktem złożoności budowy ligniny, a co za tym idzie, brakiem powtarzalności w przypadku wykorzystywanego surowca. Do prac dotyczących dobrania ilości otoczki przygotowano serie nawozów zawierających 3; 5, 10, 12,5; 15 i 20 % materiału otoczki. Następnie określono profil uwalniania w standardowym teście wodnym i na podstawie wyników określono docelową ilość materiału otoczki.

- **Dobór ilości estryfikowanej ligniny jako materiału otoczkującego.**

Do prowadzenia procesu wytypowano zsyntezowaną wcześniej ligninę modyfikowaną bezwodnikiem octowym DBP/Lig/1. W celu otrzymania nawozu pokrytego pożądaną ilością materiału otoczki, zastosowano wcześniej ustalone ustawienia początkowe prowadzenia procesu. Materiał podawano bezpośrednio na ziarno nawozu z 25 % roztworu. Podczas procesu polimer natryskiwano porcjami, każdorazowo pozwalając na odparowanie rozpuszczalnika. Po natryśnięciu porcji roztworu nawóz ważono i na podstawie przyrostu masy określano ilość naniesionego materiału. Zauważono, że wraz z przyrostem masy proces schnięcia trwał dłużej, a zwilżone granule były bardziej podatne na sklejanie ze sobą oraz materiałem ścianki bębna. Do momentu osiągnięcia założonego poziomu 12,5 % proces przebiegał bezproblemowo, jednakże każde kolejne porcje natryskiwanego roztworu powodowały wydłużanie czasu schnięcia. Przez to granule dłużej pozostawały w kontakcie ze sobą, co zwiększało prawdopodobieństwo wystąpienia defektów w strukturze otoczki. Problem ten zminimalizowano poprzez krótkotrwałe zwiększenie prędkości bębna z 50 RPM do 60 RPM. Po natryśnięciu założonej objętości roztworu nawóz ważono i odważano próbkę w ilości 15 g, którą przeznaczono do ewaluacji w standardowym teście wodnym na uwalnianie składników odżywczych. Po procesie zauważono, że otrzymany nawóz otoczkowany delikatnie pyli, co świadczy o kruchości materiału, który ścierał się podczas suszenia wskutek tarcia materiału otoczki o ścianki bębna. Zdecydowano przetestować dodatek plastyfikatorów hydrofobowych. Podczas oceny wizualnej, spośród cytrynianu butylu, cytrynianu etylu i trójoctanu gliceryny ten ostatni wytypowany został do wykorzystania w przygotowaniu kolejnych nawozów otoczkowanych. Okazało się, że zastosowanie 10 % masowych plastyfikatora daje w rezultacie materiał otoczki odporny na ścieranie podczas prowadzenia procesu. Przygotowano ponownie serię nawozów o zadanej ilości materiału DPB/OTO/38-43,

zawierających odpowiednio od 3-20 % materiału otoczki. Obserwacje podczas prowadzenia procesu nie różnią się od tych uzyskanych podczas otoczkowania materiałem bez plastyfikatora, w związku z tym można stwierdzić, że nie ma on wpływu na aspekt techniczny procesu otoczkowania. Otrzymane nawozy sprawdzono w teście wodnym na uwalnianie składników odżywczych i na podstawie wyników z uwalniania azotu określono profil uwalniania nawozu w czasie. Wykres przedstawiający zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości otoczki z wykorzystaniem acetylowanej ligniny przedstawiono na Rysunek 38,



Rysunek 38 Zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości estryfikowanej ligniny jako otoczki

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że zastosowanie acetylowanej ligniny w ilości 12,5 % jako materiału otoczki pozwala na zakwalifikowanie nawozu jako wolnouwalniającego. Kryteria dotyczące nieuwalniania więcej niż 75 % składników odżywczych oraz więcej niż 15 % zostały spełnione kolejno w 28 dniu testu oraz po pierwszym dniu testu w przypadku drugiego wymogu. Warunki te zostały spełnione dla trzech próbek DPB/OTO/41;42 i 43, w których udział otoczki wynosił odpowiednio 12,5; 15 i 20 %. Dla próbki DPB/OTO/40 gdzie otoczka stanowiła 10 % masy nawozu po 1 dniu testu uwolnione zostało 17,2 %, a po 28 dniu 77,3 % składników odżywczych. Możliwe, że usprawniając proces

technologiczny otrzymywania nawozu wartość ta pozwoliłaby zakwalifikować nawóz jako wolnouwalniający.

W Tabeli 33 pokazano różnice dotyczące wyników dla próbek nawozu otoczkowanego acetylowaną ligniną z i bez plastyfikatora w 28 dniu testu.

Tabela 33 Wyniki wodnego testu na uwalnianie składników odżywczych dla próbek nawozu otoczkowanego acetylowaną ligniną z i bez plastyfikatora

Ilość otoczki [%]	Bez plastyfikatora		Z plastyfikatorem	
3	DPB/OTO/32	100,0	DPB/OTO/38	100,0
5	DPB/OTO/33	100,0	DPB/OTO/39	100,0
10	DPB/OTO/34	81,3	DPB/OTO/40	77,3
12,5	DPB/OTO/35	75,6	DPB/OTO/41	69,0
15	DPB/OTO/36	61,1	DPB/OTO/42	56,9
20	DPB/OTO/37	55,0	DPB/OTO/43	49,0

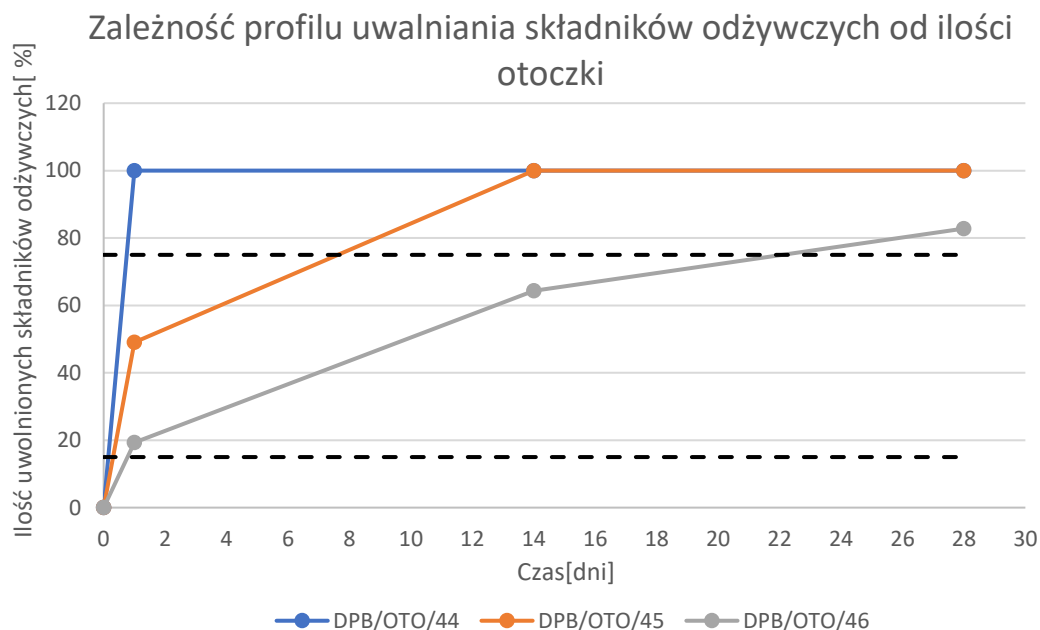
Zauważyć można, że różnice w ilości uwolnionych składników są nieznaczne. Jednakże w przypadku nawozu zawierającego 12,5 % otoczki zastosowanie plastyfikatora pozwoliło dodatkowo opóźnić uwalnianie azotu, dzięki czemu można zaklasyfikować go jako wolnouwalniający w odróżnieniu od próbki nawozu otrzymanej z materiału nieuplastycznionego.

Bazując na otrzymanych wynikach do dalszych badań oceny efektywności nawozu wybrano nawóz DPB/OTO/41 otoczkowany 12,5 % masowymi acetylowanej ligniny.

○ **Dobór ilości eteryfikowanej ligniny jako materiału otoczkującego.**

Do prowadzenia procesu wytypowano zsyntezowaną wcześniej ligninę modyfikowaną tlenkiem propylenu DPB/Lig/25. W celu otrzymania nawozu pokrytego pożądaną ilością materiału otoczki, zastosowano wcześniej ustalone ustawienia początkowe prowadzenia procesu. Materiał podawano bezpośrednio na ziarno nawozu z 25 % roztworu, gdzie rozpuszczalnikiem był THF. Podczas procesu polimer natryskiwano porcjami, każdorazowo pozwalając na odparowanie rozpuszczalnika. Po natryśnięciu porcji roztworu nawóz ważono i na podstawie przyrostu masy określano ilość naniesionego materiału. Podobnie jak w przypadku ligniny acetylowanej zauważono, że wraz z kolejnymi natryskiwanymi porcjami materiału proces schnięcia wydłużał się. W momencie przekroczenia 10 % masowych otoczki

dotatkowo zaobserwowano, że ziarna zbrylają się coraz bardziej, a czas potrzebny na ich rozbrzylenie trwa zbyt długo, co przekłada się na widoczne defekty w powierzchniowe nawozu.



Rysunek 39 Zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości propoksylowanej ligniny jako otoczki

W związku z tym faktem zdecydowano się na zakończenie prac dotyczących otoczkowania nawozu z wykorzystaniem propoksylowanej ligniny. Ocenie poddano jedynie trzy próbki, w których udział masowy otoczki wynosił 3, 5 i 10 % o numerach próbek 44, 45 i 46. W odróżnieniu od nawozu otoczkowanego octanem ligniny, nawóz otrzymany z wykorzystaniem ligniny propoksyloowanej nie pylił, w związku z czym nie zostały wykonane próby z dodatkiem plastyfikatora. Propoksylowana lignina jest materiałem na tyle plastycznym i wytrzymałym mechanicznie, że nie zaobserwowano efektu ścierania podczas suszenia nawozu po procesie otoczkowania. Na Rysunek 39 przedstawiono wyniki oceny uwalniania składników odżywczych w standardowym teście wodnym. Interpretując otrzymane wartości uwolnionego azotu stwierdzić można, że zastosowanie 10 % otoczki nie pozwala na spełnienie wymagań określonych dla nawozów otoczkowanych. Nawóz DPB/OTO/46 w pierwszym dniu testu uwolnił 19,3 %, a w 28 dniu testu 82,8 % składników odżywczych. Dane te są powyżej wartości pozwalających na sklasyfikowanie nawozu jako wolnouwalniającego. Można założyć, że zwiększenie ilości otoczki mogłoby spełnić wymagania. Jednak z powodów technicznych podczas badań nie udało się uzyskać nawozu

otoczkowanego więcej niż 10 % propoksylowanej ligniny. W związku z tym nawóz ten został odrzucony. W dalszych badaniach oceniających efektywność i toksyczność nawozy otoczkowane propoksylowaną ligniną nie były brane pod uwagę.

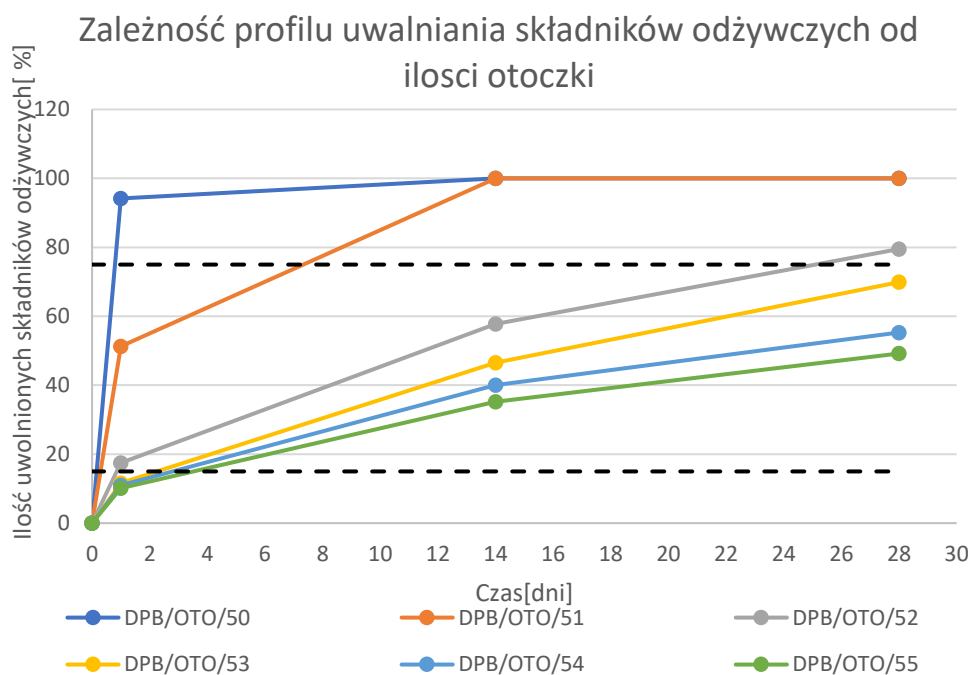
- **Dobór ilości estryfikowanej celulozy jako materiału otoczkującego.**

Pomimo satysfakcjonujących wyników otrzymanych podczas badań z wykorzystanie zsyntezowanego octanu celulozy, w trakcie realizacji prac zdecydowano się na wykorzystanie komercyjnie dostępnego octanu celulozy firmy Eastman. Zmiana ta podyktowana była kwestiami praktycznymi, takimi jak zapewnienie odpowiedniej jakości materiału, ciągłości dostaw surowca, a także możliwość wyliczeń ekonomicznych dotyczących otrzymania partii referencyjnej nawozu otoczkowanego. W trakcie realizacji prac wykorzystano 2 produktu handlowe firmy Sigma-Aldrich, oznaczone jako DPB/CELK/1 i DPB/CELK/2. Wykorzystane materiały różniły się między sobą liczbowo średnią masą cząsteczkową – dla DPB/CELK/1 wynosiła 30000 Da, dla DPB/CELK/2 wynosiła 50000 Da.

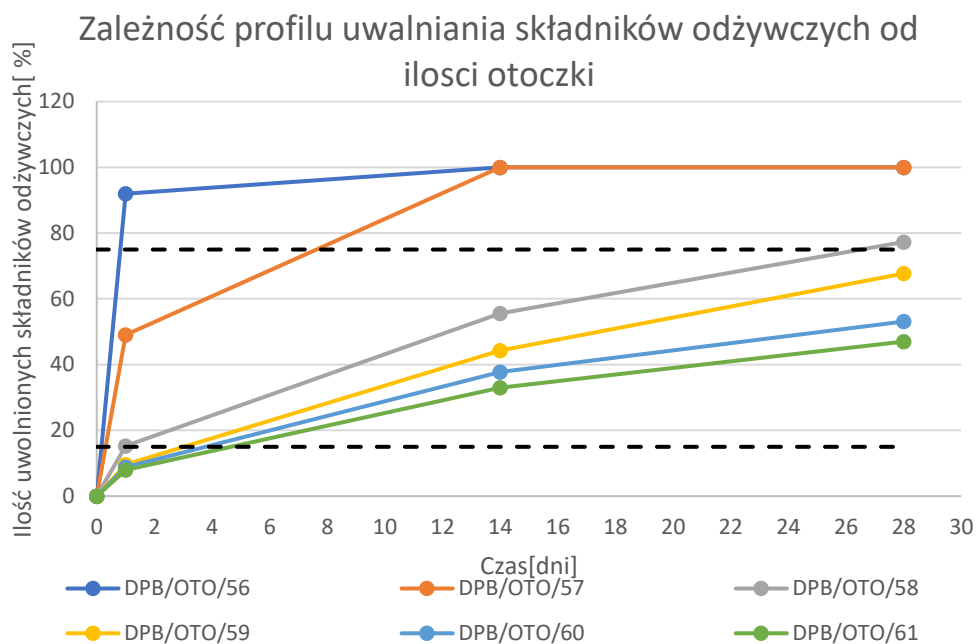
W celu otrzymania nawozu pokrytego pożądaną ilością materiału DPB/CELK/1 zastosowano wcześniej ustalone ustawienia początkowe prowadzenia procesu. Materiał podawano bezpośrednio na ziarno nawozu z 25 % roztworu (rozpuszczalnikiem był aceton). W trakcie prowadzenia procesu nie zauważono problemów związanych ze zwiększonym zbrylaniem wsadu bębna wraz z ilością naniesionego materiału. Zaobserwowano jednak problem pylenia podobny do opisanego przypadku dla nawozu otoczkowanego estryfikowaną ligniną. Analogicznie wykonano ponownie próby z dodatkiem plastyfikatora. Ponownie na podstawie obserwacji wybrany został trójoctanu gliceryny. Po jego zastosowaniu otrzymany nawóz nie wykazywał tendencji do pylenia podczas procesu suszenia. Jediną zauważalną różnicą był minimalnie dłuższy czas schnięcia natryśniętej porcji materiału, jednakże nie była to różnica znacząca, która uniemożliwiałaby proces nanoszenia materiału. Podobnie otrzymane zostały nawozy z wykorzystaniem DPB/CELK/2. Podczas prac nie zauważono by prowadzenie procesu z wykorzystaniem drugiego materiału różniło się od pracy z pierwszym materiałem. Otrzymane wartości lepkości i gęstości 25 % roztworu różnią się nieznacznie między sobą, materiał o wyższej masie cząsteczkowej charakteryzują nieco wyższe wartości. Na podstawie literatury można wywnioskować, że nawóz otoczkowany z jego udziałem będzie wykazywał wolniejsze tempo uwalniania składników odżywczych. Otrzymane nawozy sprawdzono w teście wodnym na uwalnianie składników odżywczych i na podstawie wyników

z uwalniania azotu określono profil uwalniania nawozu w czasie. Wyniki przedstawiono w formie wykresu. Wykonane nawozy otoczkowane różną ilością materiału (3, 5, 10, 12,5; 15 i 20 %) oznaczono odpowiednio dla DPB/CELK/1 symbolami DPB/OTO/50,51,52,53, 54 i 55, natomiast dla DPB/CELK/2 symbolami (DPB/OTO/56,57,58,59,60 i 61).

Na Rysunek 40 zaprezentowano wyniki dla nawozu otrzymanego z wykorzystaniem DPB/CELK/1 natomiast na Rysunek 40 pokazano wyniki nawozu otoczkowanego materiałem DPB/CELK/2.



Rysunek 40 Zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości octanu celulozy (DPB/CELK/1) jako otoczki



Rysunek 41 Zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości octanu celulozy (DPB/CELK/2) jako otoczki

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzić można, że nawóz otoczkowany materiałem charakteryzującym się wyższą wartością liczbową średniej masy cząsteczkowej uwalnia nieznacznie mniejsze ilości składników odżywczych w tym samym czasie, co nawóz otoczkowany materiałem o mniejszej wartości. Różnice te są niewielkie, jednakże wartości uzyskane dla nawozu otoczkowanego 10 % materiałem DPB/CELK/2 pozwalają na jego zaklasyfikowanie jako wolnouwalniającego. Oczekuje się, że usprawnienie technologicznego procesu otoczkowania pozwoli na spełnienie wymagań stawianych przez normy, a 10 % materiału wystarczy do otrzymania nawozu wolnouwalniającego. W przypadku nawozu otoczkowanego materiałem DPB/CELK/1 dopiero zastosowanie 12,5 % materiału pozwala na spełnienie warunków odnośnie do ilości uwolnionych składników odżywczych. W Tabeli 34 porównano wartości liczbowe wyników z testu nawozu otoczkowanego 10 i 12,5 % każdego materiału.

Tabela 34 Wyniki wodnego testu na uwalnianie składników odżywczych dla próbek nawozu otoczkowanego dwoma rodzajami octanu celulozy DPB/Cel/1 i DPB/Cel/1 w ilościach 10 i 12,5 %

	Nazwa próbki	czas[dni]			
		0	1	14	28
10 % otoczki	DPB/OTO/52	0	17,5	57,8	79,5
	DPB/OTO/58	0	15,3	55,6	77,3
12,5 % otoczki	DPB/OTO/53	0	11,6	46,5	69,9
	DPB/OTO/59	0	9,6	44,3	67,7

Z otrzymanych w toku badań nawozów otoczkowanych komercyjnymi materiałami celulozowymi do dalszych badań oceny efektywności nawozu wybrano nawóz DPB/OTO/59, otoczkowany 12,5 % masowymi octanu celulozy o średniej masie cząsteczkowej 50 kDa opisanego jako DPB/CELK/1.

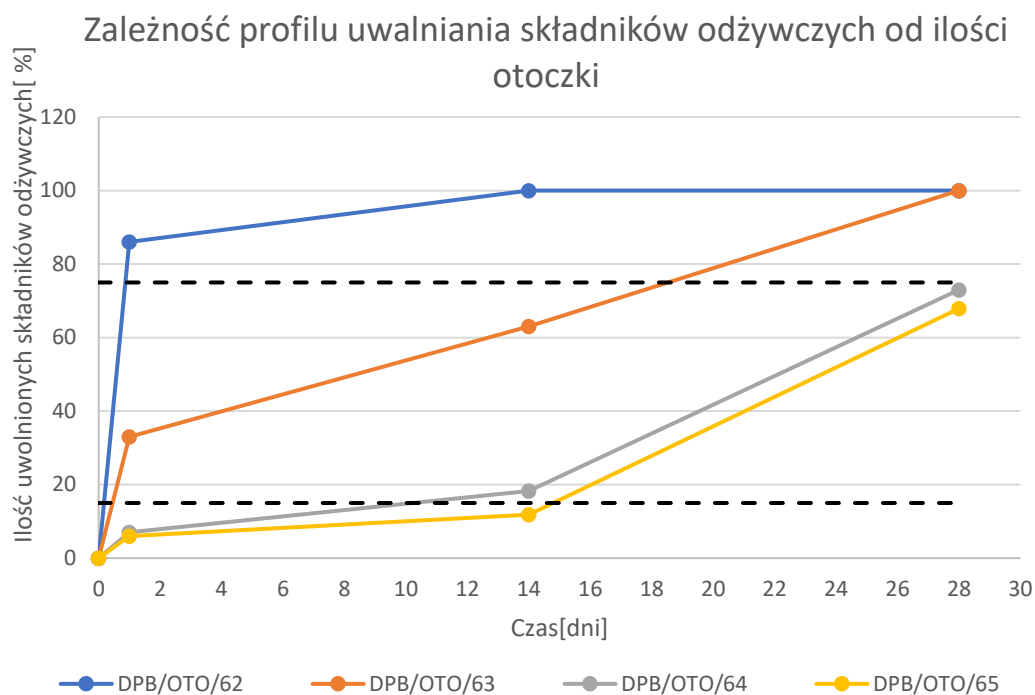
○ **Dobór ilości modyfikowanego oleju konopnego jako materiału otoczkującego.**

Proces otrzymywania nawozu otoczkowanego z wykorzystaniem oleju konopnego znacznie różni się od procesów opisanych poprzednio dla materiałów ligninowych i celulozowych. Zdolność oleju konopnego do tworzenia warstw ograniczona jest dostępem tlenu w powietrzu. W związku z tym utwardzana warstwa powinna być na tyle cienka, by utwardzenie powierzchni nie ograniczało dostępu tlenu do głębszych warstw materiału. W przypadku prób otrzymania nawozów otoczkowanych metodą natryskową, próby zupełnie nie powiodły się, nawóz podczas procesu zbrylał się, a samo schnięcie trwało bardzo długo (w najlepszym przypadku 2 dni). Na podstawie kilku prób otrzymywania nawozów z wykorzystaniem utwardzonego oleju konopnego, postanowiono prowadzić otoczkowanie poprzez wymieszanie nawozu granulowanego z zadaną ilością oleju, a następnie suszenie na tackach ceramicznych. Poprzez zwiększenie powierzchni podłoża uzyskano lepszy dostęp powietrza, dodatkowo kolejne warstwy oleju podawane były w niewielkich ilościach tak, by schnięcie kolejnych warstw zachodziło w całej objętości. Pomimo że metoda ta wymaga wielu operacji jednostkowych (wielokrotne powtarzanie nanoszenia i schnięcia materiału), to właśnie z jej wykorzystaniem udało się otrzymać nawóz otoczkowany z zadaną ilością materiału. Na podstawie wykonanych wcześniej badań dotyczących utwardzania warstw

olejowych proces prowadzono w temperaturze 130 °C stopni, z zastosowaniem katalizatora manganowego.

Olej наносzono porcjami nie większymi niż 1 %. Najpierw na mieszadle magnetycznym mieszano olej z katalizatorem przez 15 minut w temperaturze pokojowej. Kolejno olej mieszano z nawozem i rozdystrybuowano na powierzchni podgrzanej wcześniej ceramicznej tacki. Wcześniej w procesie otrzymywania nawozu zaplanowano godzinny etap wygrzewania potrzebny na utwardzenie warstwy. W trakcie prac zauważono jednak, że okres 30 minut pozwala na otrzymanie nawozu z otoczką, która się nie klei. Ponadto kolejne prace pozwoliły na skrócenie czasu schnięcia poprzez zastosowanie mieszaniny katalizatora manganowego i kobaltowego (1:1). Zmiana ta podyktowana została zaleceniami uzyskanymi od producenta katalizatora. Zaproponował on również, by do układu wprowadzić dodatkowo OXY-Coat, jednakże po sprawdzeniu tej opcji ostatecznie pozostano przy układzie kobalt:mangan (1:1).

Podczas prac otrzymane zostały nawozy otoczkowane 3, 5, 10 i 12,5 % materiału. Nie zdecydowano się na otrzymywanie nawozu z wykorzystaniem 20 % oleju konopnego. Naniesienie takiej ilości związane było z bardzo długim procesem jego otrzymywania, co już na etapie planowania zostało uznane za niedopuszczalne w praktyce przemysłowej. Otrzymane nawozy poddano ocenie w standardowym teście na uwalnianie składników odżywczych w warunkach wodny. Wyniki testu przedstawiono na Rysunek 42.



Rysunek 42 Zależność profilu uwalniania składników odżywczych od ilości modyfikowanego oleju konopnego jako otoczki

Analizując otrzymane wyniki zauważyć można, że nawóz otoczkowany 10 i 12,5 % spełnia założenia normy stawiane nawozom otoczkowanym i nie uwalnia więcej niż powinien w określonych przedziałach czasu. Na szczególną uwagę zasługuje tu jednak nawóz zawierający 3 % otoczki – w pierwszym dniu testu uwolnił on 86 % składników odżywczych, co jest najlepszym wynikiem dla tej ilości otoczki spośród wszystkich przetestowanych w ramach realizacji pracy materiałów. Z otrzymanych w toku badań nawozów otoczkowanych modyfikowanym olejem konopnym do dalszych badań oceny efektywności nawozu wybrano nawóz DPB/OTO/64 otoczkowany 10 % masowymi materiału.

- **Otoczkowanie nawozów granulowanych dwoma materiałami. Koncepcja podwójnej otoczki (DCT- dual coating technology).**

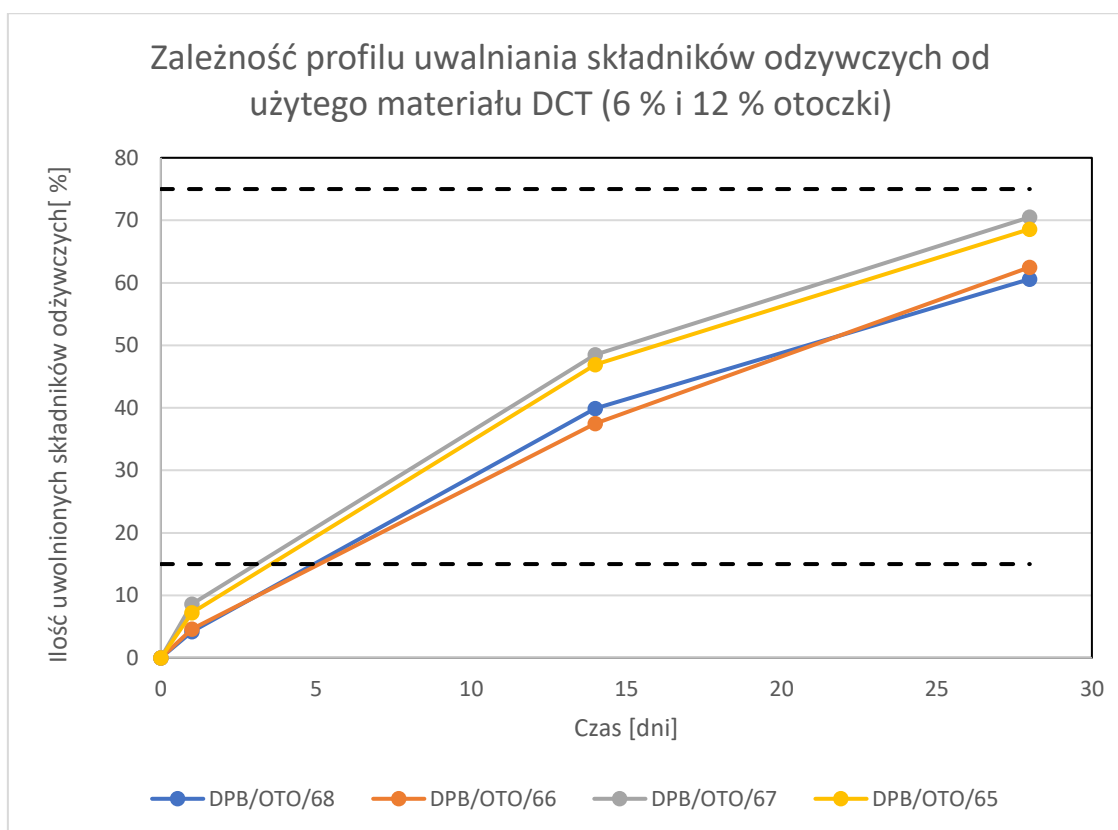
Podczas realizacji prac związanych z dobraniem ilości materiału otoczkującego, zdecydowano się na przetestowanie koncepcji podwójnej warstwy. W rozdziale poświęconym przeglądowi literaturowemu niejednokrotnie wspomniano prace, w których nawóz granulowany otoczkowany był dwoma lub więcej materiałami. Materiały te nanoszone etapami po sobie, dzięki czemu otrzymano kompozycje, w których wyróżnić można dwie lub

więcej warstw. W ramach prac badawczych dotyczących otoczkowania postanowiono przetestować tę koncepcję, wykorzystując materiały będące przedmiotem rozprawy. Zaplanowano wykonanie nawozów otoczkowanych dwoma warstwami, w których pierwszą z nich, wewnętrzną, stanowiłby materiał modyfikowanej ligniny lub celulozy. Jako materiał zewnętrznej warstwy wykorzystano modyfikowany olej konopny. Pierwsza z warstw nanoszona była w sposób natryskowy z rozpuszczalnika. Zewnętrzna warstwa olejowa nanoszona była w sposób zaproponowany w podrozdziale powyżej poprzez wymieszanie i wygrzewanie. W związku z problematycznym nanoszeniem warstwy olejowej w dużej ilości, zaplanowano otrzymanie nawozu podwójnie otoczkowanego, w którym stosunek masowy warstwy 1 do 2 wynosił 3:1.

Tabela 35 Spis wykonanych próbek nawozów otoczkowanych dwoma różnymi materiałami

Nazwa próbki	Ilość otoczki [%]	Materiał otoczki
DPB/OTO/65	6	Octan celulozy + olej konopny
DPB/OTO/66	12	Octan celulozy + olej konopny
DPB/OTO/67	6	Octan ligniny + olej konopny
DPB/OTO/68	12	Octan ligniny + olej konopny

Wykonane zostały dwie serie nawozów zawierających łącznie 6 i 12 % masowych materiałów otoczkujących. Na Rysunek 43 Profil uwalniania składników odżywczych nawozów podwójnie otoczkowanych 6 % i 12 % materiału pokazano profil uwalniania składników odżywczych dla obu wariantów. Na podstawie analizy wyników stwierdzić można, że nawóz z większą zawartością otoczki wolniej uwalnia składniki odżywcze. Nawozy, w których oba materiały stanowiły łącznie 12 % otoczki, spełniają założenia normy dotyczące ilości uwalnianych składników odżywczych w określonych przedziałach czasowych. W przypadku nawozów otoczkowanych z wykorzystaniem 6 % otoczki, wymagania te nie zostały spełnione, gdyż uwalniają one powyżej 75 % w 28 dniu testu. Zwrócić należy uwagę, że warunki odnośnie do uwolnienia nie więcej niż 15 % w pierwszym dniu trwania testu zostały spełnione w tym przypadku przez oba materiały.



Rysunek 43 Profil uwalniania składników odżywczych nawozów podwójnie otoczkowanych 6 % i 12 % materiału

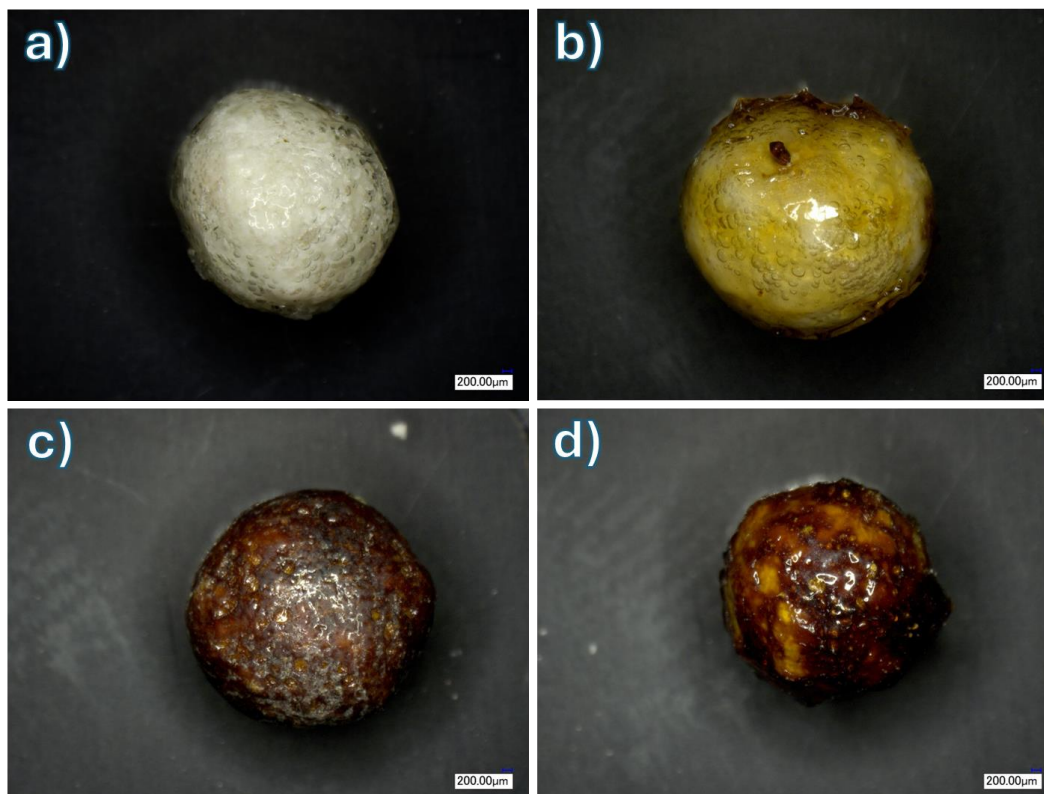
Przyglądając się wynikom zauważyć można również, że nawozy otrzymane z wykorzystaniem modyfikowanej ligniny uwalniają mniej składników niż nawozy otrzymane z wykorzystaniem modyfikowanej celulozy. W początkowej fazie trwania testu, w związku z niewielkim stopniem uwolnienia składników odżywczych, różnice te są nieznaczne, jednakże z czasem stają się bardziej widoczne. Nawozy otrzymane z wykorzystaniem celulozy uwalniają szybciej składniki odżywcze. Dzięki zauważalnym różnicom wnioskować można, że dobranie odpowiednich materiałów oraz ich ilości pozwoli na precyzyjne zaplanowanie procesu uwalniania tak, by roślina mogła efektywniej przyswajać dostępne mikro- i makroelementy. Z otrzymanych w toku badań nawozów podwójnie otoczkowanych do dalszych badań oceny efektywności nawozu wybrano nawozy o łącznej 12 % zawartości materiałów otoczkujących. Nawozy te oznaczono kolejnymi numerami DPB/OTO/66 i 67 odpowiednio dla nawozu z modyfikowaną ligniną i modyfikowaną celulozą.

Podsumowując, wyniki otrzymane na podstawie testów wodnych pozwalają na zakwalifikowanie otrzymanych nawozów jako wolnouwalniające. Konieczne jest jednak pokrycie granuli nawozu w stopniu pozwalającym na osiągnięcie założonego przez normę profilu uwalniania składników odżywczych. Do dalszych testów wazonowych wytypowano

nawozy otoczkowane syntezowanym octanem ligniny, komercyjnym octanem celulozy oraz modyfikowanym olejem konopnym. Zastosowano nawozy otoczkowane jedną oraz dwoma warstwami.

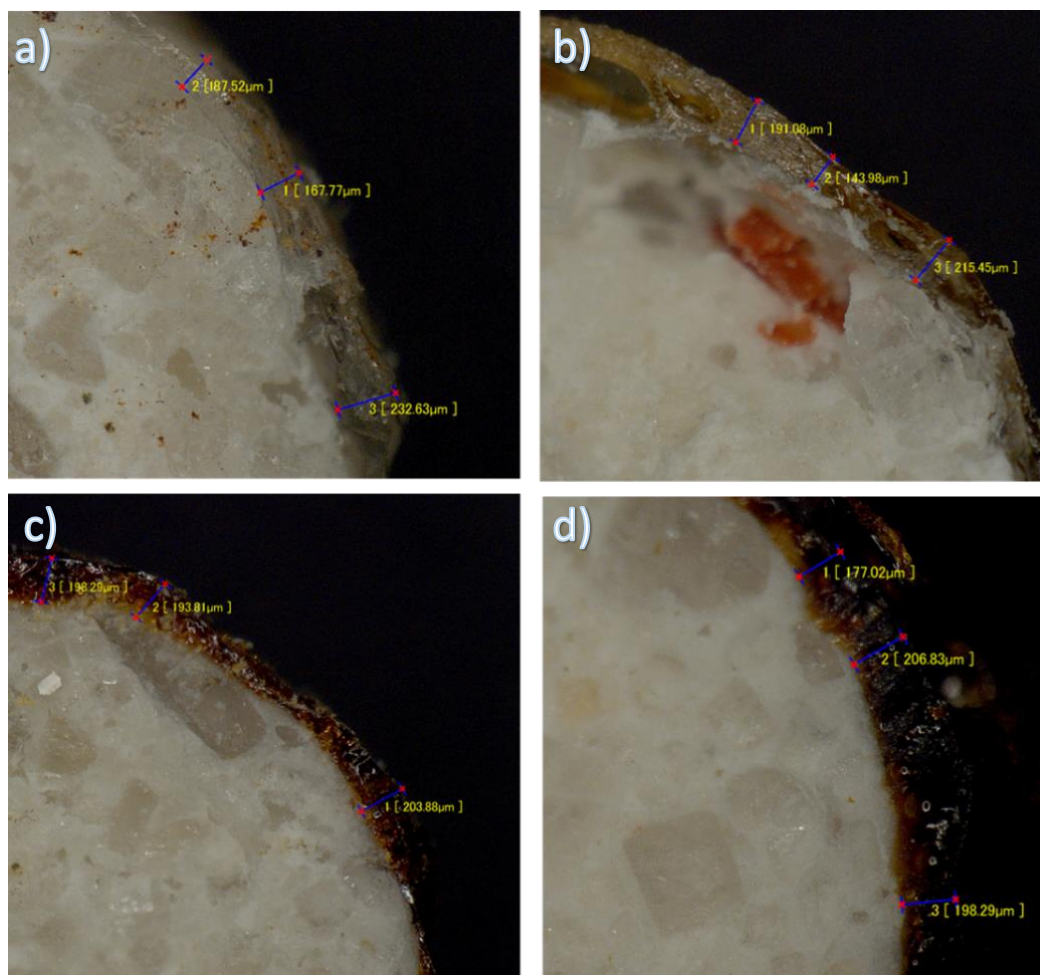
2.2.4 Mikroskopia cyfrowa

Cztery z ocenianych nawozów poddane zostały obserwacjom z wykorzystaniem mikroskopu optycznego VHX-1000E VER 2.1.0.7, Keyence Corporation. Wykonane zostały zdjęcia całych granul widocznych z góry (Rysunek 44) a także zdjęcia przekroju (Rysunek 45).



Rysunek 44 Zdjęcie nawozów otoczkowanych widok z góry. Granule nawozowe do których otoczkowania użyto: a) octan celulozy b) octan celulozy + o. konopny c) octan ligniny d) octan ligniny + o. konopny

Na fotografiach przekroju granul nawozu dokonano pomiaru grubości warstw. Dla lepszej czytelności wyniki przedstawiono w Tabeli 36. Wykonano zdjęcia nawozów otoczkowanych octanem celulozy, octanem ligniny oraz zewnętrznie modyfikowanym olejem konopnym w przypadku nawozów DCT.



Rysunek 45 Zdjęcie nawozów otoczonych widok w przekroju. Granule nawozowe do których otoczkowania użyto: a) octan celulozy b) octan celulozy + o. konopny c) octan ligniny d) octan ligniny + o. konopny

Na podstawie obserwacji stwierdzić można, że wybrany do otoczkowania nawóz charakteryzuje się dużą chropowatością. Nanoszone na niego warstwy charakteryzują się dobrą jednorodnością, jednakże widać w strukturze otoczki miejsca, w których grubość warstwy różni się znacząco od siebie. Niezależnie czy wykorzystano jeden materiał, czy dwa, grubość otoczki wynosi około 200 μm . W przypadku wykorzystania dodatkowego oleju konopnego jako materiał drugiej warstwy, nie można jednoznacznie rozróżnić granicy między materiałem wewnętrznym a zewnętrznym. Pozwala to na stwierdzenie, że nanoszony zewnętrznie olej konopny wsiąka powierzchniowo w materiał warstwy wewnętrznej. Na podstawie przeprowadzonych badań, nie można jednoznacznie ocenić czy wsiąkanie nanoszonego oleju w warstwę polimerową wpływa znacząco na profil uwalniania składników odżywczych z tak otoczkowanej granuli nawozu.

Tabela 36 Wyniki pomiaru grubości warstw

Nawóz	Pomiar	Grubość zmierzona [μm]	Grubość średnia [μm]
DPB/OTO/41	1	167,77	195,97
	2	187,52	
	3	232,63	
DPB/OTO/66	1	191,08	183,50
	2	143,98	
	3	215,45	
DPB/OTO/59	1	203,88	198,66
	2	193,81	
	3	198,29	
DPB/OTO/67	1	177,02	194,05
	2	206,83	
	3	198,29	

2.2.5 Testy wazonowe

Po etapie oceny nawozów otoczkowanych w testach wodnych według PN-EN-13266, nawozy, które spełniały założenia dotyczące profilu uwalniania składników odżywczych, oceniono w testach wazonowych w kontrolowanych warunkach. Wykorzystanie warunków glebowych oraz żywych roślin jest podstawową praktyką realizowaną w ramach prac badawczo-rozwojowych dotyczącą badań nawozów. Po etapie testów wazonowych zostaje już tylko przeniesienie skali testów do warunkach polowych. W ramach pracy doktorskiej, oceniono wpływ otrzymanych nawozów otoczkowanych na wzrost kukurydzy. Wybór kukurydzy podyktowany był faktem, że jest to jedno z najczęściej produkowanych zbóż w Polsce. Ocenione zostały podstawowe parametry, tj. świeża i sucha masa, zieloność liści w fazie wzrostu, zawartość pierwiastków w roślinie oraz w glebie. Badanie prowadzono w sześciu powtórzeniach dla każdego z nawozów. W Tabela 37 zestawiono nawozy będące obiektem badań. Wykorzystano nawozy otrzymywane z wykorzystaniem modyfikowanej na drodze estryfikacji ligniny, handlowego estru celulozy, a także modyfikowanego oleju konopnego. Wykonano badania z wykorzystaniem nawozu otoczkowanego pojedynczą oraz podwójną warstwą. Nawozy otoczkowane propoksylovaną ligniną odrzucono po etapie

testów wodnych. Problemem okazało się otrzymanie nawozu otoczkowanego propoksylowaną ligniną w ilości powyżej 10 %. Badania wykonano dzięki współpracy z dr hab. inż. Grzegorzem Kulczyckim, pełniącym obowiązki kierownika Zakładu Żywnienia Roślin oraz jego zespołem z Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Do badań wykorzystano infrastrukturę tamtejszej uczelni.

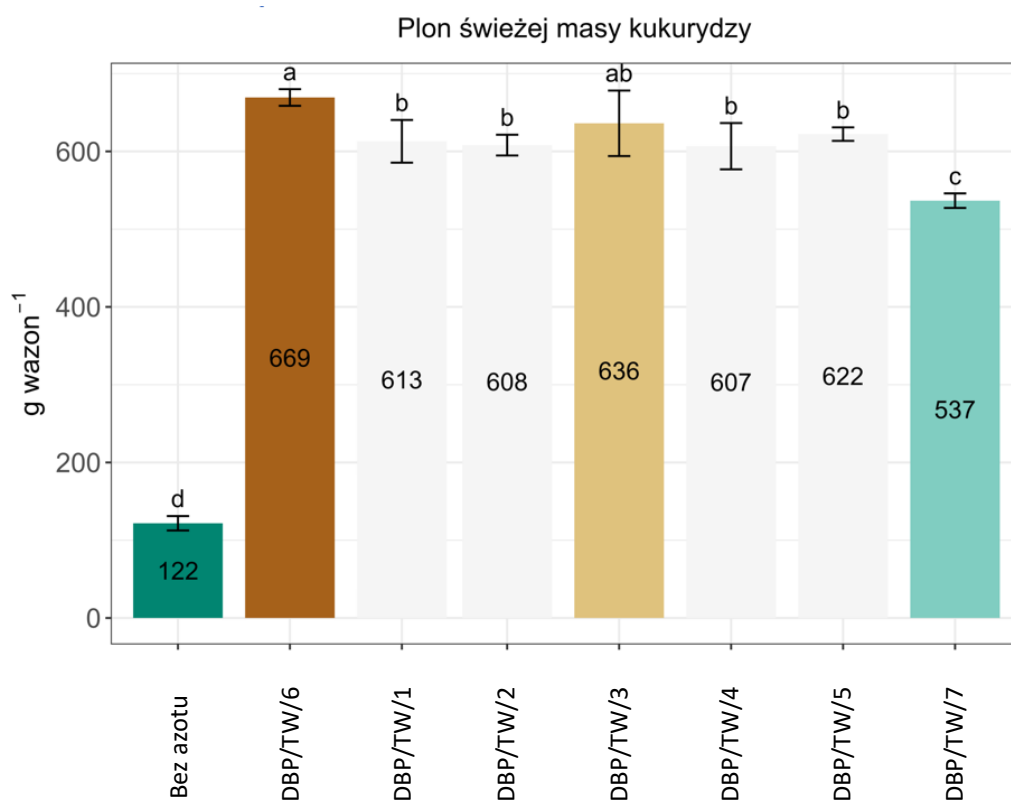
Tabela 37 Nawozy wykorzystane w testach wazonowych

Lp.	Nazwa próbki	Nawóz		
		Numer próbki	Warstwa I	Warstwa II
1	DBP/TW/0	Bez nawozu		
2	DBP/TW/1	DPB/OTO/41	Octan ligniny	-
3	DBP/TW/2	DPB/OTO/66	Octan ligniny	Modyfikowany olej konopny
4	DBP/TW/3	DPB/OTO/59	Octan celulozy	
5	DBP/TW/4	DPB/OTO/67	Octan celulozy	Modyfikowany olej konopny
6	DBP/TW/5	DPB/OTO/64	Modyfikowany olej konopny	-
7	DBP/TW/6	NPK	-	-
8	DBP/TW/7	OSMOCOTE®	?	?

Doświadczenie przeprowadzono wobec obiektu kontrolnego jakim były rośliny, do uprawy których nie zastosowano dodatkowego nawozu. Dodatkowo ocenie poddano nawóz nieotoczkowany oraz komercyjnie dostępny nawóz Osmocote® z niebiodegradowalną otoczką polimerową. Poniżej na Rysunek 46 i

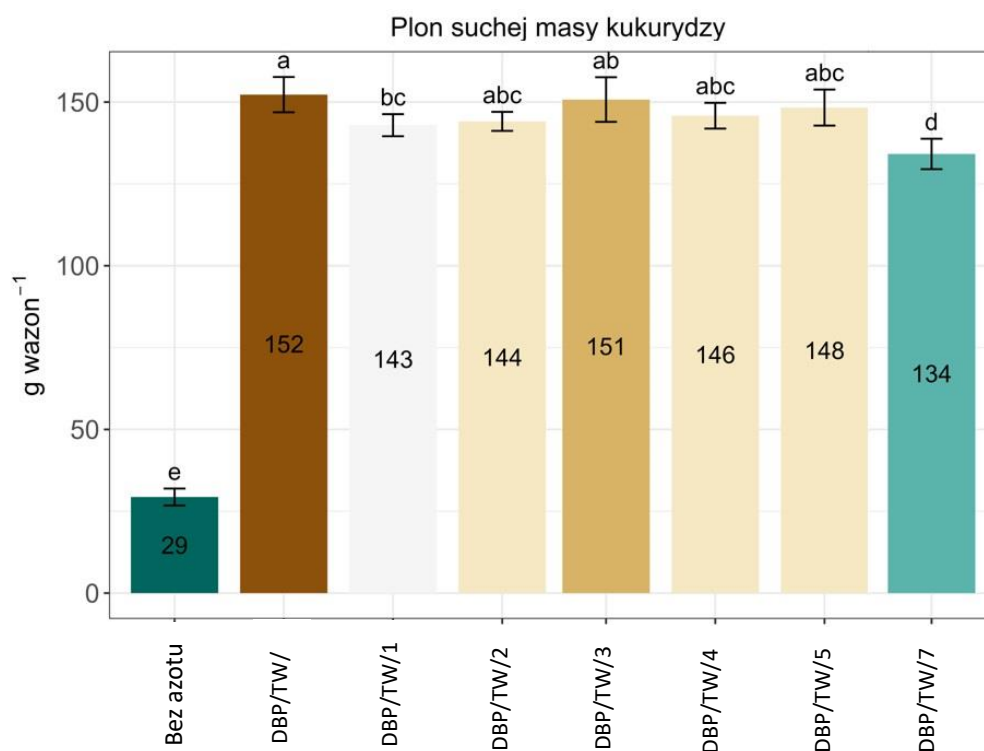
przedstawiono zestawienie świeżej i suchej masy uzyskanych plonów. Istotnym elementem o dużej różnicy istotności wyniku jest pierwsza kolumna reprezentująca obiekt, który uprawiany był bez nawożenia. Bardzo duża różnica wartości uzyskanej świeżej i suchej masy (niemal czterokrotnie niższe wartości) ukazuje jak niezbędnym procesem w rolnictwie jest nawożenie i wykorzystywanie nawozów. Kolejnym przypadkiem odbiegającym od reszty jest wynik dla prób z wykorzystaniem nawozu nieotoczkowanego oraz nawozu otoczkowanego komercyjnie dostępnego Osmocote®. Pierwszy charakteryzuje najwyższe wartości suchej i świeżej masy, co świadczy o tym, że roślina dysponowała największą ilością przyswajalnego azotu oraz innych substancji odżywczych. Przypadek nawozu komercyjnego charakteryzują natomiast najniższe wartości, co spowodowane jest tym, że substancje odżywcze dostarczane są w sposób opóźniony. Z autorskich nawozów wykorzystanych do doświadczenia wazonowego jedynie nawóz otoczkowany samym octanem celulozy charakteryzuje się nieznacznie wyższymi

wartościami świeżej i suchej masy. Różnice te jednak nie są znaczące. Na podstawie analizy błędu wykazać można, że otrzymane dla tej próbki wyniki nie różnią się znacząco od pozostałych. Podkreślić należy, że testy wazonowe nie są przedmiotem oceny efektywności nawożenia, a jedynie oceny opóźnionego uwalniania mikro- i makroelementów w warunkach biologicznych. W związku z tym niższe wartości świeżej i suchej masy nawozu komercyjnego są spodziewane i pożądane podczas prowadzenia tego badania. Istotą prowadzenia testów wazonowych w przypadku niniejszej pracy doktorskiej było również wykazanie braku działania toksycznego w kierunku uprawianych roślin. Analiza wyników potwierdza brak toksyczności opracowanych nawozów otoczkowanych dla uprawianej odmiany kukurydzy; wszystkie obiekty testowe przetrwały badania i wykazywały prawidłowy wzrost. Badania oceny toksyczności są jednymi z koniecznych do wykonania dla wprowadzenia nawozu otoczkowanego materiałem polimerowym. W przypadku wdrożenia nawozów do produkcji niezbędne jest jednak wykonanie konkretnych testów opartych na wytycznych OECD, m.in. OECD 208 Test roślin lądowych – Test wschodów i wzrostu sadzonek.



Rysunek 46 Plon świeżej masy kukurydzy

Na wykresach zaznaczono litery a, b, c oraz d nad poszczególnymi kolumnami. Litery te oznaczają wyniki, które statystycznie nie różnią się od siebie. W przypadku wyników dotyczących zawartości mikro- i makroelementów w suchej masie kukurydzy oraz w glebie po przeprowadzeniu doświadczenia, wartości nie różnią się od siebie na tyle znacząco, by można



Rysunek 47 Plon suchej masy kukurydzy

było analizować wpływ zastosowanych nawozów. Wyniki zebrano z obiektów, jednakże z racji braku różnic między nawozami, nie zdecydowano się na ich umieszczenie w pracy doktorskiej. Poziomy istotności błędów są takie same lub bardzo zbliżone, przez co nie można jednoznacznie wnioskować o gorszym lub lepszym wpływie otoczki. Niemniej jednak powiedzieć można, że zastosowane nawozy w odniesieniu do nawozu nieotoczkowanego nie wpływają negatywnie na roślinę. Zastosowane nawozy otoczkowane nie wpływają również na pogorszenie jakości gleby. Na uwagę zasługuje również informacja uzyskana podczas pomiaru odczynu gleby po doświadczeniu. Zastosowane nawozy otoczkowane powodują nieznaczne zwiększenie pH gleby nawet do pH = 5,00, podczas gdy pH gleby w obiektach, w których stosowano nawóz nieotoczkowany wynosił 4,68. Wyjściowe oznaczone pH gleby wykorzystanej do badań było równe 6,20. Pomiar zieloności liści w różnych fazach wzrostu pokazał, że zastosowanie otoczkowanych nawozów nieznacznie zwiększył zawartość chlorofilu

w fazie BBCH 19. Według tej skali jest to pierwsza główna faza rozwojowa liści. W kolejnych pomiarach wartości nie wykazywały istotnych różnic. Może to świadczyć o lepszej przyswajalności azotu w pierwszej fazie wzrostu rośliny, w obiektach z wykorzystaniem nawozów otoczkowanych. Na Rysunek 48 pokazano zdjęcie kukurydzy będącej przedmiotem badań. Udokumentowano profil rośliny, której wzrost wspomagany był nawozami otoczkowanymi jedną warstwą celulozy i ligniny oraz dwoma warstwami, gdzie zewnętrznie zastosowano modyfikowany olej konopny. Na zdjęciu wyróżnia się jako najniższy obiekt kontrolny uprawiany bez dodatku nawozu (pierwszy z lewej). Zauważyć można również, omawianą różnicę w ilości plonu kukurydzy, w której wykorzystano nawóz nieotoczkowany (obiekt pierwszy od prawej), jest on zdecydowanie najwyższy. Fakt, że nawozy otrzymane podczas pracy są od niego niższe sugerować może, że składniki pokarmowe dostarczane były stopniowo, z opóźnieniem.



Rysunek 48 Zdjęcie kukurydzy, na której oceniano nawozy otoczkowane

Wyniki dotyczące pomiaru zawartości makro- i mikroelementów w glebie pokazują, że zastosowane nawozy otoczkowane nie wpływają na zmianę ilości tych pierwiastków po przeprowadzeniu doświadczenia. W przypadku analizy ilości tych samych pierwiastków w plonach zawartość ta zmienia się. Różnice te, choć widoczne, nie przejawiają żadnych

elementów wspólnych pozwalających wyciągnąć wnioski na podstawie wzajemnych zależności. Warto w tym miejscu wspomnieć, że wyniki otrzymane z wykorzystaniem żywych roślin, nawet w warunkach kontrolowanych, zawsze obarczone są pewnym stopniem niepewności. Można stwierdzić, że zastosowane nawozy otoczkowane nie mają negatywnego wpływu na wzrost testowanej rośliny i działają równie skutecznie, jak obecnie stosowane nawozy. Przeprowadzone badanie jest kluczowym elementem oceny nawozu. Otrzymane nawozy otoczkowane nie szkodzą roślinie i wspomagają jej wzrost na poziomie porównywalnym z komercyjnie dostępnymi nawozami otoczkowanymi.

2.3 Podsumowanie przeprowadzonych badań

W ramach badań realizowanych w niniejszej pracy doktorskiej realizowano syntezy modyfikacyjne polimerów naturalnych, mające na celu otrzymanie materiałów o polepszonej rozpuszczalności, zdolnych do tworzenia otoczek. Przeprowadzono serie syntez, wykorzystując celulozę oraz ligninę jako surowiec wyjściowy. Modyfikacja prowadzona była na drodze reakcji estryfikacji z wykorzystaniem bezwodników kwasowych. W przypadku ligniny dodatkowo przeprowadzone zostały reakcje eteryfikacji z użyciem tlenu etylenu i propylenu. Trzecim surowcem wykorzystanym w badaniach był olej konopny. W tym przypadku prace badawcze polegały na dobraniu katalizatora oraz warunków procesu utwardzania. W trakcie badań wykorzystano bezwodniki cykliczne oraz liniowe. Otrzymane materiały poddane zostały szczegółowej charakterystyce. Modyfikacje materiałów potwierdzono, wykonując widma w podczerwieni, identyfikując pasma charakterystyczne. Wykonane zostały próby rozpuszczalności w prostych rozpuszczalnikach organicznych oraz oznaczenia parametru lepkości, dzięki czemu uzyskano informacje niezbędne do prowadzenia procesu otoczkowania metodą natrysku z rozpuszczalnika. Otrzymane materiały scharakteryzowano z wykorzystaniem analizy termicznej, oznaczając stabilność termiczną materiałów oraz temperaturę zeszklenia. Dla modyfikowanych materiałów oznaczone zostały również średnie masy molowe.

W pracy istotne było oznaczenie podatności na biodegradację wykorzystywanych materiałów. Wykonane zostały testy podatności na biodegradację w warunkach wodnych według wytycznych OECD 301F oraz w warunkach glebowych według ISO 17556. Otrzymane wyniki pozwalają zakładać, że otrzymane materiały spełnią wymagania stawiane przez legislatorów. By jednoznacznie ocenić podatność na biodegradację materiałów wykorzystywanych w rolnictwie, potrzebne jest wykonanie badań według mającej się pojawić zaproponowanej metodyki oceny.

Kolejnym etapem, było wykonanie nawozów otoczkowanych otrzymanymi materiałami. Ze względów praktycznych, takich jak dostępność i jakość surowca, syntezowany octan celulozy zastąpiono komercyjnie dostępnym materiałem. W pracach dotyczących otoczkowania określono wstępne ustawienia prowadzenia procesu. Dobrano również ilość materiału otoczki, pozwalającą na uzyskanie wymaganego normą profilu uwalniania składników odżywczych. Wykonano nawozy w technologii pojedynczej oraz podwójnej otoczki. Do dalszych badań wykonano nawozy otoczkowane acetylowaną ligniną,

propoksylowaną ligniną, acetylowaną celulozą (komercyjną) oraz utwardzonym olejem konopnym. W trakcie realizacji badań określone zostały masowe udziały otoczki potrzebne do uzyskania wymaganego profilu uwalniania składników odżywczych.

Dodatkowo wykonane zostały zdjęcia z wykorzystaniem mikroskopu cyfrowego powierzchni oraz przekroju granuli nawozu otoczkowanego. Za pomocą profilometru cyfrowego zmierzona została grubość warstwy otoczki.

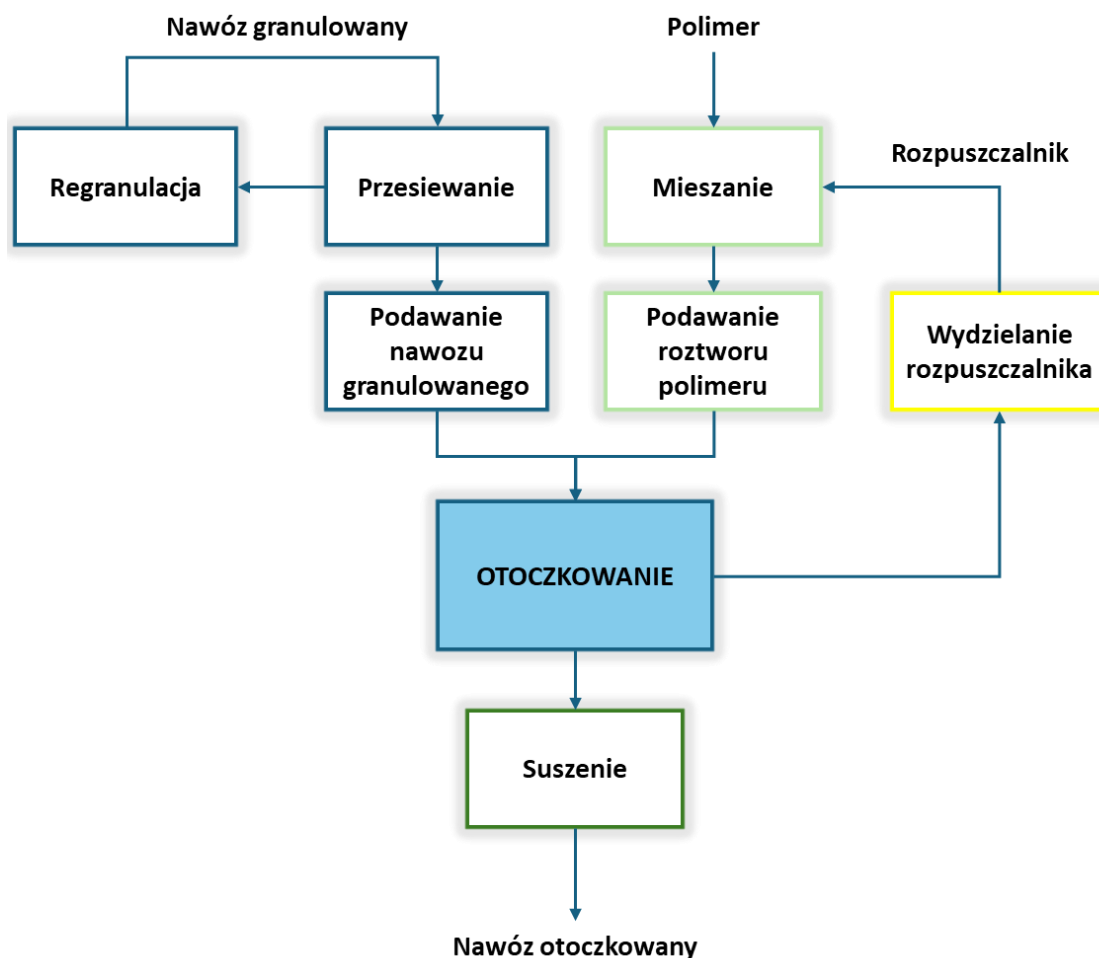
Przygotowane nawozy ocenione zostały w testach wazonowych z wykorzystaniem kukurydzy. W badaniu ocenione zostały plony świeżej i suchej masy, oznaczono pH gleby po przeprowadzeniu doświadczenia. W trakcie wzrostu ocenie podlegała również zieloność liści w różnych BBCH. Wykorzystane nawozy otoczkowane prawdopodobnie nie wpływają negatywnie na wzrost testowanej rośliny oraz nie działają gorzej, niż stosowane w tej chwili nawozy.

3 Wdrożenie wyników działalności naukowej

Ideą programu wdrożeniowego jest praktyczne zastosowanie uzyskanych rezultatów badań w ramach działalności przedsiębiorstwa zatrudniającego doktoranta – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia". Badania ukierunkowane są w stronę aplikacyjnego wykorzystania wyników od samego początku realizowania prac. W związku z prowadzonymi pracami badawczo-rozwojowymi w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" w zakresie nawozów otoczkowanych odpowiedziano na dwa zapytania ofertowe dotyczące nawozów otoczkowanych. Zapytania wystosowane zostały w bazie konkurencyjności przez Anwil S.A. w 2023 roku. Zakres tematyczny oferty obejmował zarówno materiały przeznaczone do otoczkowania, jak i propozycje procesu nanoszenia materiałów. W ramach zapytania nie wyłoniono ostatecznego wykonawcy. Rezultaty badań zaproponowane zostały również Grupie Azoty S.A. w ramach otwartego konkursu Idea4Azoty w 2022 roku. Zaproponowany projekt został bardzo dobrze oceniony i przeszedł do kolejnego etapu, jednakże jego realizacja nie doszła do skutku – zamawiający nie podał powodu, braku decyzji o realizowaniu projektu. Koncepcja prac dotyczących otrzymywania materiałów dla nawozów o kontrolowanym/spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych, była przedmiotem dwóch wniosków konkursowych w ramach programu LIDER w XIII i XIV. Niestety żaden z wniosków, pomimo wysokiej oceny, nie uzyskał finansowania.

Prowadząc prace badawcze w zakresie otoczkowania nawozów granulowanych, powstała instrukcja stanowiskowa urządzenia do otoczkowania, zawierająca opis postępowania z aparaturą w sposób bezpieczny oraz prowadzący do otrzymania powtarzalnej partii nawozu otoczkowanego. W instrukcji przedstawiony został schemat aparatury wraz z opisem kluczowych jej elementów. W opisie zawarte zostały wytyczne dotyczące przeglądu aparatury oraz jej sprawdzenia przed użytkowaniem. W dokumencie zawarto dodatkowe wytyczne dotyczące prowadzenia procesu otoczkowania metodą natryskową z wykorzystaniem ręcznego atomizera. Uwzględnione zostały również kwestie bezpieczeństwa związane z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych. Opisany został również sposób postępowania w przypadku awarii. Dokument ten obowiązuje każdego, kto planuje wykorzystanie aparatury do procesu otoczkowania.

Efektorem zrealizowanych badań jest uproszczony schemat ideowy technologii otoczkowania nawozów granulowanych z wykorzystaniem opisywanych w pracy materiałów. Schemat pokazano poniżej na Rysunek 49.

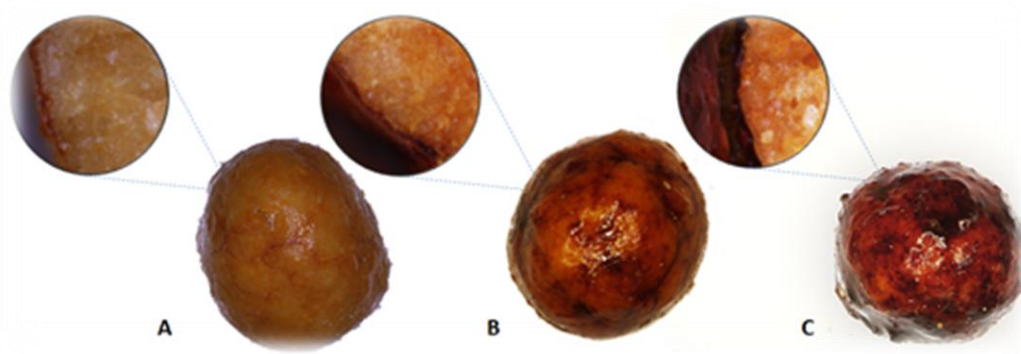


Rysunek 49 Schemat ideowy procesu otoczkowania nawozów granulowanych

Na schemacie zamieszczono informacje kluczowe dla prowadzenia procesu – operacje jednostkowe prowadzące do otrzymania nawozu otoczkowanego. Do kluczowych procesów zaproponowano urządzenia, które opcjonalnie powinny być wykorzystane w trakcie wytwarzania nawozu. Operacje wstępne jak granulacja, przesiewanie i mieszanie przeprowadzone mogą być z wykorzystaniem podstawowej aparatury jak sita, mieszalniki czy granulatory, stanowiące zaplecze większości producentów nawozów granulowanych. Do podawania roztworu polimeru zaproponowano dyszę natryskową zasilaną pompą perystaltyczną oraz dodatkowym gazem nośnym. Zaproponowano by proces otoczkowania prowadzony był w urządzeniu typu pancoater, zaopatrzone w regulację temperatury wsadu oraz wyciąg kierunkowy, pochłaniający obdarowywany rozpuszczalnik. Wykorzystanie rozpuszczalnika implikuje konieczność jego oczyszczania i zwracania do procesu. Jest on

jednak niezbędny w przypadku zaproponowanej metody nanoszenia wybranych materiałów. Możliwość zawrotu wykorzystanego rozpuszczalnika sprawia, że opisywana technologia jest bezodpadowa. Proces otoczkowania nie generuje dodatkowych odpadów. Pozostałe urządzenia są kwestią zaplecza infrastrukturalnego producenta oraz jego zdolności inwestycyjnych. Otrzymywanie nawozu otoczkowanego jest procesem okresowym w przypadku konieczności zwiększenia skali, sugeruje się wykorzystanie kilku układów równocześnie, przy czym proces regranulacji i odzysku rozpuszczalnika może być realizowany wspólnie dla każdego z bębnow otoczkujących.

W ramach realizacji zadań Indywidualnego Planu Badawczego zgłoszone zostało zastrzeżenie wynalazku do Urzędu Patentowego RP o numerze P. 445688, pt.: Sposób wytwarzania otoczkowanego, wolnouwalniającego nawozu. W zgłoszeniu zawarta została część rozwiązań opracowana w ramach realizowania badań. Drugim zaplanowanym efektem badań była anglojęzyczna publikacja. Opublikowana została praca w czasopiśmie MDPI – Coatings, pt.: Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers doi: <https://doi.org/10.3390/coatings12081215>. W artykule opisano zależność profilu uwalniania składników od ilości otoczki nawozu granulowanego. Na Rysunek 50 pokazano zdjęcie zawarte w tejże publikacji. Na fotografiach przedstawione zostały nawozy otoczkowane (widok granuli oraz przekroju) różną ilością materiału otoczkującego. Wkład autorski w całość publikacji wynosił 55 % udziału.



Rysunek 50 Zdjęcia nawozu otoczkowanego w widoku z góry i w przekroju. (A) 2,5 % otoczki; (B) 5 % otoczki; (C) 10 % otoczki

Po opublikowaniu artykułu podjęte zostały rozmowy z izraelską firmą ICL, będącą światowym liderem w produkcji nawozów otoczkowanych. Podczas rozmów omówiono potencjalne kierunki współpracy. Przedstawiciele firmy ICL zainteresowani byli przede wszystkim materiałami, które spełniać by mogły rolę otoczki nawozu granulowanego. Po

podpisaniu umowy o poufności uzgodniono, że dostarczone zostaną próbki takich materiałów. Zostały one wykorzystane do badania oceny biodegradowalności według wytycznych ISO 17556. Badanie przeprowadzone zostały przez laboratorium ICL. Po 47 dniach testu oceniane materiały ulegały biodegradacji w ilości 25-37 %. Ocenie poddano cztery materiały. W drugim etapie rozmów przesłano kolejne trzy próbki materiałów, które obecnie (wg informacji z dnia 26.07.2024 r.) poddawane są ocenie w laboratoriach ICL.

4 Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie biodegradowalnej otoczki dla nawozów granulowanych. Zastosowanie otoczki umożliwia kontrolowane i spowolnione uwalnianie składników odżywczych. Utylitarnym celem wykorzystania nawozów otoczkowanych jest zminimalizowanie negatywnego wpływu nawożenia na środowisko przy jednoczesnym zwiększeniu efektywności wykorzystania składników odżywczych przez rośliny. Pomimo faktu, że otoczkowane nawozy są dostępne na rynku, w wyniku zmian legislacyjnych konieczne jest, aby otoczka była wykonana z biodegradowalnego materiału, co obecnie nie jest spotykane w ofercie producentów nawozów. Taki innowacyjny produkt ma kluczowe znaczenie w obliczu rosnącego zapotrzebowania na żywność, wynikającego z przewidywanego wzrostu populacji ludzkiej oraz intensyfikacji upraw rolnych, ze szczególnym uwzględnieniem dbałości o środowisko naturalne.

Rozprawa została podzielona na trzy główne rozdziały: część literaturową, część badawczą oraz część wdrożeniową. W części literaturowej przedstawiono szeroki przegląd rynku nawozów o spowolnionym uwalnianiu w Polsce i na świecie. Omówiono dostępne technologie produkcji nawozów otoczkowanych, podkreślając różnorodność materiałów stosowanych do tworzenia otoczek, ze szczególnym naciskiem na ich właściwości fizykochemiczne oraz wymaganą biodegradowalność. W szczególności uwaga została poświęcona polimerom naturalnym, celulozie i ligninie, które dzięki swojej powszechności i dostępności mogą odgrywać kluczową rolę w produkcji biodegradowalnych otoczek. Celuloza jako najbardziej rozpowszechniony polimer naturalny, wyróżnia się doskonałymi właściwościami mechanicznymi oraz zdolnością do biodegradacji. Lignina, będąca głównym składnikiem ścian komórkowych roślin drzewiastych, jest atrakcyjnym materiałem ze względu na swoją wytrzymałość i odporność chemiczną. Przeanalizowano również podstawowe metody ich modyfikacji w celu otrzymania materiałów otoczkowych. Omówiono także potencjał zastosowania oleju konopnego jako surowca do produkcji polimerów, podkreślając jego ekologiczne zalety i szeroką dostępność. Przegląd literatury uwzględnia również aktualne normy dotyczące oceny biodegradacji materiałów, takie jak ISO 17556:2019 i OECD 301. Badania te są niezwykle istotne dla oceny wpływu nowych materiałów na środowisko.

W części badawczej rozprawy szczegółowo opisano zastosowane metody syntezy. Przedstawiono również charakterystykę otrzymanych materiałów przeznaczonych do otoczkowania. Zastosowano różnorodne techniki analizy chemicznej i fizycznej, które

pozwołyły na identyfikację syntezowanych materiałów. Na podstawie analiz wytypowano odpowiednie materiały oraz rozpuszczalniki, które mogą być użyte do procesu otoczkowania. Dokonano również oceny podatności na biodegradację wykorzystywanych materiałów. Istotnym elementem badań była optymalizacja procesu otoczkowania nawozów w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem bębna laboratoryjnego. Proces ten obejmował wybór najodpowiedniejszych materiałów otoczkowych, ich ilości oraz dostosowanie parametrów technologicznych tak, aby uzyskać wymagane profile uwalniania składników odżywczych. Przeprowadzono również testy efektywności nawozów, obejmujące standardowe testy uwalniania składników odżywczych oraz eksperymenty wazonowe na roślinach kukurydzy. Testy te pozwoliły na ocenę tempa uwalniania składników odżywczych, ich dostępności dla roślin oraz wpływu na wzrost i rozwój roślin.

W toku prac wykonano syntezy modyfikacyjne materiałów, mające na celu poprawę ich właściwości użytkowych (rozpuszczalność, zdolność tworzenia otoczki). Przeprowadzono syntezy estryfikacji i eteryfikacji polimerów naturalnych (celulozy i ligniny). Opracowano również układ katalityczny oraz warunki dla utwardzania oleju konopnego na drodze autooksydacyjnej polimeryzacji rodnikowej. Potwierdzenie modyfikacji przeprowadzono z wykorzystaniem metody FTIR, identyfikując odpowiednie pasma na widmach materiałów. Do prowadzenia procesu otoczkowania wytypowano metodę natrysku z roztworu. Otrzymane materiały poddano testom rozpuszczalności oraz oznaczeniu parametru lepkości. Na podstawie wyników wytypowano odpowiedni rozpuszczalnik (aceton). Dla zsyntezowanych materiałów wykonano szeroki zakres analizy termicznej, na podstawie wyników określono względną stabilność termiczną otrzymanych materiałów. Wykonano również pomiary średniej masy cząsteczkowej modyfikowanych polimerów. Analizując wyniki, wybrano materiały, które wykazywały najwyższe wartości wagowe i liczbowe średniej masy cząsteczkowej. Najistotniejszym z badań przeprowadzonych dla otrzymanych materiałów były badania podatności na biodegradację. Badania przeprowadzono w warunkach wodnych oraz glebowych w oparciu o dostępne normy. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że proponowane materiały wykazują pewien stopień podatności na biodegradację. Niemożliwe jest jednak stwierdzenie, że spełnią one wymagania legislacyjne, ponieważ ustawodawca ciągle nie dostarczył wytycznych, według których należałoby dokonać oceny biodegradowalności. Na podstawie uzyskanych wyników jednoznacznie potwierdzono skuteczność opracowanych biodegradowalnych materiałów otoczkowych. Przeprowadzone

eksperymenty wykazały, że materiały te cechują się pożądanymi właściwościami, takimi jak zdolność do tworzenia otoczki na ziarnach nawozu granulowanego. Nawozy otrzymane z wykorzystaniem tych materiałów charakteryzowały się spowolnionym uwalnianiem składników odżywczych. Profil uwalniania składników odżywczych spełniał wymagania stawiane nawozom o spowolnionym uwalnianiu. Wytworzone w trakcie prac nawozy działają porównywalnie do tych komercyjnie dostępnych. Przede wszystkim ich zastosowanie jest bezpieczne, ponieważ nie wykazano niekorzystnych zjawisk towarzyszących wzrostowi roślin. Wychodowane rośliny wyglądały na zdrowe i nie odbiegały od roślin uprawianych z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych nawozów. Wyniki te wskazują na duży potencjał wdrożeniowy opracowanych materiałów, które mogą znacząco wpłynąć na rynek nawozów, zwiększając ich dostępność i przyczyniając się do bardziej ekologicznego podejścia w rolnictwie.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć kilka ważnych wniosków:

- Opracowane materiały otoczkowe wykazują właściwości pozwalające na kontrolowane i spowolnione uwalnianie składników odżywczych, co może znacząco zmniejszyć negatywny wpływ nawożenia na środowisko.
- Wyniki badań wykazały, że opracowane materiały wykazują podatność na biodegradację w warunkach wodnych i glebowych, co potwierdza ich przydatność w praktyce rolniczej.
- Opracowane materiały mają duży potencjał do komercyjnego wdrożenia, co może prowadzić do rozwoju bardziej ekologicznych technologii nawożenia, wpływających korzystnie na rynek nawozów i sektor rolniczy.

Wdrożeniowy charakter rozprawy potwierdzony został na kilka sposobów. Jednostka, w której realizowane były prace badawcze wykonała szereg eksperymentów z tematyki nawozów otoczkowanych zarówno w ramach podzlecenia jak i działalności własnej. W miejscu pracy powstało nowe stanowisko dedykowane prowadzeniu procesu otoczkowania. Rezultatem badań jest również publikacja zawierająca część wyników, a także zgłoszenie patentowe na ochronę metody otrzymywania nawozu otoczkowanego. Efektem prac jest również wykazane zainteresowanie rezultatami czołowych producentów nawozów granulowanych, zarówno polskich jak i zagranicznych. Wdrożenie wyników badań w praktyce przemysłowej może przynieść znaczne korzyści zarówno dla producentów nawozów, jak i dla całego sektora rolniczego. Opracowane biodegradowalne otoczki mają potencjał, aby stać się

standardem w produkcji nawozów, co nie tylko zwiększy efektywność nawożenia, ale także zminimalizuje negatywny wpływ na środowisko naturalne. Z perspektywy ekonomicznej, wdrożenie tych innowacji może prowadzić do zwiększenia konkurencyjności polskich producentów nawozów na rynku międzynarodowym. Rozwój ekologicznych technologii nawożenia odpowiada na rosnące globalne zapotrzebowanie na produkty przyjazne dla środowiska, co może otworzyć nowe rynki zbytu dla rodzimych firm.

W świetle uzyskanych wyników, zalecane jest kontynuowanie badań nad dalszym usprawnieniem procesów syntezy i charakterystyki materiałów otoczkowych. Warto również rozszerzyć badania o możliwość wykorzystania innych polimerów naturalnych, które mogą mieć potencjał do wykorzystania w produkcji biodegradowalnych otoczek. Ponadto, istotne jest rozwijanie współpracy między nauką a przemysłem, aby zapewnić szybkie i efektywne wdrożenie wyników badań do praktyki rolniczej. Ważne jest również monitorowanie wpływu opracowanych nawozów na różne ekosystemy, aby zagwarantować, że wprowadzenie biodegradowalnych materiałów do środowiska nie będzie niosło niepożądanych skutków. Dalsze badania powinny także obejmować analizę ekonomiczną, aby określić koszty produkcji i potencjalne korzyści ekonomiczne wynikające z wdrożenia innowacyjnych rozwiązań. Wprowadzenie takich materiałów na rynek może przyczynić się do znaczącej poprawy zrównoważenia procesów nawożenia, co jest niezbędne w obliczu wyzwań związanych z rosnącą populacją i koniecznością zwiększenia produkcji żywności.

Literatura

- [1] S. S. (Strategy&) H. Dutzler C. Bjelkengren, 'The sustainable food revolution Future-proofing the world's food supply', p. 2, 2022, [Online]. Available: <https://www.strategyand.pwc.com/de/en/industries/consumer-markets/future-of-food.html>
- [2] P. Europejski and I. R. Unii, 'Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporząd', vol. 93, no. 2003, p. 114, 2019.
- [3] 'Rolnictwo - Produkty'. [Online]. Available: <https://icl-growingsolutions.com/pl-pl/>
- [4] 'Products'. [Online]. Available: <https://www.haifa-group.com>
- [5] 'Grupy produktów'. [Online]. Available: <https://www.compo-expert.com/pl-PL>
- [6] 'Odżywianie roślin - Nawozy'. [Online]. Available: <https://www.yara.pl/>
- [7] 'Nasze nawozy'. [Online]. Available: <https://plantacote.pl/>
- [8] P. K. Gaur, S. Mishra, R. Gautam, A. P. Singh, and M. Yasir, 'Film Coating Technology: Past, Present and Future', *J. Pharm. Sci. Pharmacol.*, vol. 1, no. 1, pp. 57–67, 2014, doi: 10.1166/jpsp.2014.1007.
- [9] Z. Cong, S. Yazhen, D. Changwen, Z. Jianmin, W. Huoyan, and C. Xiaoqin, 'Evaluation of waterborne coating for controlled-release fertilizer using Wurster fluidized bed', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 20, pp. 9644–9647, 2010, doi: 10.1021/ie101239m.
- [10] G. M. Blouin, 'US3991225A', 1974
- [11] O. E. T. M. M. K. M. H. N. TOKIO, 'US3539326A', 1970.
- [12] M. W. P, 'US4969947A', 1990.
- [13] S. L. R. B, 'US3285223A', 1966.
- [14] V. R. R. LOTHAR, 'US3110572A', 1963.
- [15] G. L. ERNST, 'US2860598A', 1958.
- [16] B. P. S, 'US4565564A', 1986.
- [17] B. Azeem, K. Kushaari, Z. B. Man, A. Basit, and T. H. Thanh, 'Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer', *J. Control. Release*, vol. 181, no. 1, pp. 11–21, 2014, doi: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
- [18] F. T. T. C. O. M. U. T. S. HIROZO, 'US4019890A', 1977.
- [19] H. R. L. WALTER KARL H, 'US4563315A', 1986.

- [20] Q. S. DERRAH RUSSEL, 'US5399186A', 1995.
- [21] S. J. A. R, 'US4857098A', 1989.
- [22] [D. J. H., 'US5599374A', 1997.
- [23] D. A. Mays, 'Sulfur-Coated Fertilizers for Controlled Release: Agronomic Evaluation', vol. 19, no. 5, pp. 809–812, 1971.
- [24] M. H. Sazzad, 'A Review & Outlook of Slow-Release Fertilizer : A breakthrough product for agronomy & horticulture', *L. LAMBERT Acad. Publ. Ger.*, no. June 2013, pp. 1–156, 2013.
- [25] J. Liu, Y. Yang, B. Gao, Y. C. Li, and J. Xie, 'Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics', *J. Clean. Prod.*, vol. 209, pp. 528–537, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.263.
- [26] G. dong Feng *et al.*, 'Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation', *Prog. Org. Coatings*, vol. 133, no. 16, pp. 267–275, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.053.
- [27] O. A. Salman, G. Hovakeemian, and N. Khraishi, 'Polyethylene-Coated Urea. 2. Urea Release As Affected by Coating Material, Soil Type, and Temperature', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 5, pp. 633–638, 1989, doi: 10.1021/ie00089a022.
- [28] O. A. Salman, 'Polyethylene-Coated Urea. 1. Improved Storage and Handling Properties', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 5, pp. 630–632, 1989, doi: 10.1021/ie00089a021.
- [29] X. Yang, R. Jiang, Y. Lin, Y. Li, J. Li, and B. Zhao, 'Nitrogen release characteristics of polyethylene-coated controlled-release fertilizers and their dependence on membrane pore structure', *Particuology*, vol. 36, pp. 158–164, 2018, doi: 10.1016/j.partic.2017.05.002.
- [30] C. M. Kee and A. Idris, 'Permeability performance of different molecular weight cellulose acetate hemodialysis membrane', *Sep. Purif. Technol.*, vol. 75, no. 2, pp. 102–113, 2010, doi: 10.1016/j.seppur.2010.08.013.
- [31] X.-G. Chen, L. Zheng, Z. Wang, C.-Y. Lee, and H.-J. Park, 'Weight Chitosan Membranes', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, pp. 5915–5918, 2002.
- [32] N. Jintakanon, P. Opaprakasit, A. Petchsuk, and M. Opaprakasit, 'Controlled-release materials for fertilizer based on lactic acid polymers', *Adv. Mater. Res.*, vol. 55–57, pp.

- 905–908, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.55-57.905.
- [33] P. Chaiyasat, P. Pholsrimuang, W. Boontung, and A. Chaiyasat, 'Influence of Poly(L-lactic acid) Molecular Weight on the Encapsulation Efficiency of Urea in Microcapsule Using a Simple Solvent Evaporation Technique', *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 11, pp. 1131–1136, 2016, doi: 10.1080/03602559.2015.1132447.
- [34] M. M. E. Costa, E. C. M. Cabral-Albuquerque, T. L. M. Alves, J. C. Pinto, and R. L. Fialho, 'Use of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for coating of urea granules', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 42, pp. 9984–9991, Oct. 2013, doi: 10.1021/jf401185y.
- [35] Y. P. Timilsena, R. Adhikari, P. Casey, T. Muster, H. Gill, and B. Adhikari, 'Enhanced efficiency fertilisers: A review of formulation and nutrient release patterns', *J. Sci. Food Agric.*, vol. 95, no. 6, pp. 1131–1142, 2015, doi: 10.1002/jsfa.6812.
- [36] B. Azeem, K. KuShaari, and Z. Man, 'Effect of Coating Thickness on Release Characteristics of Controlled Release Urea Produced in Fluidized Bed Using Waterborne Starch Biopolymer as Coating Material', *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 282–289, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.615.
- [37] D. Qiao *et al.*, 'Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer', *Carbohydr. Polym.*, vol. 147, pp. 146–154, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.04.010.
- [38] A. N. Jyothi, S. S. Pillai, M. Aravind, S. A. Salim, and S. J. Kuzhivilayil, 'Cassava starch-graft-poly(acrylonitrile)-coated urea fertilizer with sustained release and water retention properties', *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 7, pp. 2687–2694, 2018, doi: 10.1002/adv.21943.
- [39] L. Wu and M. Liu, 'Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention', *Carbohydr. Polym.*, vol. 72, no. 2, pp. 240–247, 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.08.020.
- [40] A. Rashidzadeh, A. Olad, and A. Reyhanitabar, 'Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties', *Polym. Bull.*, vol. 72, no. 10, pp. 2667–2684, 2015, doi: 10.1007/s00289-015-1428-y.
- [41] B. Ni, M. Liu, and S. Lü, 'Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations', *Chem. Eng. J.*, vol. 155, no. 3, pp. 892–898, 2009, doi: 10.1016/j.cej.2009.08.025.
- [42] L. Wu and M. Liu, 'Preparation and characterization of cellulose acetate-coated

- compound fertilizer with controlled-release and water-retention', *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 7, pp. 785–792, Jul. 2008, doi: 10.1002/pat.1034.
- [43] M. Devassine, F. Henry, P. Guerin, and X. Briand, 'Coating of fertilizers by degradable polymers', *Int. J. Pharm.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 399–404, 2002, doi: 10.1016/S0378-5173(02)00225-9.
- [44] Z. Majeed, N. K. Ramli, N. Mansor, and Z. Man, 'Starch Biodegradation in a Lignin Modified Slow Release Fertilizer : Effect of Thickness', vol. 625, pp. 830–833, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.830.
- [45] M. Latos and A. Masek, 'Biodegradowalne poliestry', *Przetwórstwo Tworzyw*, vol. 7, pp. 351–357, 2017.
- [46] E. Sahlan Ben *et al.*, 'Application of microcapsule technology on urea coating formulation using polystyrene/polycaprolactone bio-blend polymer matrix and Its effectiveness in planta on *Allium porrum L'*', *Int. J. Pharm. Res. Allied Sci.*, vol. 7, no. 3, pp. 183–188, 2018, [Online]. Available: www.ijpras.com
- [47] H. Tian, Z. Liu, M. Zhang, Y. Guo, L. Zheng, and Y. C. Li, 'Biobased Polyurethane, Epoxy Resin, and Polyolefin Wax Composite Coating for Controlled-Release Fertilizer', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 5, pp. 5380–5392, 2019, doi: 10.1021/acami.8b16030.
- [48] K. GANESH, 'WO2017087265A1', 2017.
- [49] M. C. García, J. A. Díez, A. Vallejo, L. García, and M. C. Cartagena, 'Use of Kraft Pine Lignin in Controlled-Release Fertilizer Formulations', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 1, pp. 245–249, 1996, doi: 10.1021/ie950056f.
- [50] O. Olatunji, *Natural polymers: Industry techniques and applications*. Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-26414-1.
- [51] E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, and P. De Wulf, 'Improved production of bacterial cellulose and its application potential', vol. 3910, no. 97, pp. 93–99, 1998.
- [52] T. Heinze, 'Cellulose: Structure and properties', *Adv. Polym. Sci.*, vol. 271, pp. 1–52, 2015, doi: 10.1007/12_2015_319.
- [53] T. Wüstenberg, *Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry*. Wiley, 2014.
- [54] M. Elzagheid, *macromolecular chemistry natural & synthetic polymers*. Berlin, Boston: de Gruyter, 2022. doi: <https://doi.org/10.1515/9783110762761-008>.

- [55] A. Sionkowska, 'Biopolimery', 2016.
- [56] 'Globalny raport rynku celulozy'. [Online]. Available: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-cellulose-market>
- [57] S. V Stovbun, S. N. Nikol, V. P. Mel, M. G. Mikhaleva, and Y. A. Litvin, 'Chemical Physics of Cellulose Nitration', vol. 10, no. 2, pp. 245–259, 2016, doi: 10.1134/S199079311602024X.
- [58] Ł. Szymański, B. Grabowska, Ż. Kurlęto, and K. Kaczmarek, 'Celuloza i jej pochodne – zastosowanie w przemyśle', *Arch. Foundry Eng.*, vol. 15, no. 4, pp. 129–132, 2015.
- [59] 'Cellulose acetate market'. [Online]. Available: <https://www.imarcgroup.com/cellulose-acetate-market>
- [60] J. Ganster and H.-P. Fink, '3 Cellulose and Cellulose Acetate', 2014.
- [61] G. Rodrigues, D. Santos, S. Meireles, R. Maria, and N. De Assunc, 'Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper', vol. 73, pp. 74–82, 2008, doi: 10.1016/j.carbpol.2007.11.010.
- [62] K. Lubkowski *et al.*, 'Ethylcellulose as a coating material in controlled-release fertilizers', *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 21, no. 1, pp. 52–58, 2019, doi: 10.2478/pjct-2019-0010.
- [63] A. Jarosiewicz and M. Tomaszewska, 'Controlled-release NPK fertilizer encapsulated by polymeric membranes', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 413–417, Jan. 2003, doi: 10.1021/jf020800o.
- [64] T. El Assimi *et al.*, 'Polylactide/cellulose acetate biocomposites as potential coating membranes for controlled and slow nutrients release from water-soluble fertilizers', *Prog. Org. Coatings*, vol. 156, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106255.
- [65] M. E. González *et al.*, 'Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material', *Sci. Total Environ.*, vol. 505, pp. 446–453, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.014.
- [66] V. J. Ribeiro, E. M. Mattiello, D. de J. Silva, and L. Vergütz, 'Coating phosphorus fertilizer with renewable natural polymers', *Aust. J. Crop Sci.*, no. 14(05):2020, pp. 782–787, May 2020, doi: 10.21475/ajcs.20.14.05.p2180.
- [67] X. Wang *et al.*, 'Biomass-based multifunctional fertilizer system featuring controlled-release nutrient, water-retention and amelioration of soil', *RSC Adv.*, vol. 4, no. 35, pp. 18382–18390, 2014, doi: 10.1039/c4ra00207e.

- [68] S. M. Lu, S. L. Chang, W. Y. Ku, H. C. Chang, J. Y. Wang, and D. J. Lee, 'Urea release rate from a scoop of coated pure urea beads: Unified extreme analysis', *J. Chinese Inst. Chem. Eng.*, vol. 38, no. 3–4, pp. 295–302, 2007, doi: 10.1016/j.jcice.2007.04.001.
- [69] E. D. Vol, '100 LIGHT-EMITTING DIODES Vol. 3', vol. 3, pp. 100–124.
- [70] R. E. De Souza, F. J. Borges, E. O. Brito, C. C. Lelis, L. A. Ribas, and F. A. Santos, 'A review on lignin sources and uses', vol. 7, no. C, pp. 100–105, 2020, doi: 10.15406/jabb.2020.07.00222.
- [71] R. Sun, 'Lignin Source and Structural Characterization', doi: 10.1002/cssc.202001324.
- [72] A. Vishtal and A. Kraslawski, 'Challenges in industrial applications of technical lignins', *BioResources*, vol. 6, no. 3, pp. 3547–3568, 2011, doi: 10.15376/biores.6.3.vishtal.
- [73] M. J. Orella *et al.*, 'Lignin-KMC: A Toolkit for Simulating Lignin Biosynthesis', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 22, pp. 18313–18322, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b03534.
- [74] 'Lignin market'. [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lignin-market> dostęp
- [75] S. Laurichesse and L. Avérous, 'Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers', *Prog. Polym. Sci.*, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004.
- [76] Z. Guo *et al.*, 'Polyesters from Lignin . I . The Reaction of Kraft Lignin w i t h Dicarboxylic Acid C h l o r i d e s', vol. 27, 1992.
- [77] R. R. N. Sailaja and M. V Deepthi, 'Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin', *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4369–4379, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2010.03.046.
- [78] A. Ā. Effendi, H. Gerhauser, and A. V Bridgwater, 'Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass : A review', vol. 12, pp. 2092–2116, 2008, doi: 10.1016/j.rser.2007.04.008.
- [79] T. That and M. Tan, 'Cardanol-Lign i n- Based Polyurethanes', vol. 41, no. November 1995, pp. 13–16, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-0126(199609)41.
- [80] X. Jiang, J. Liu, X. Du, Z. Hu, H. Chang, and H. Jameel, 'Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application', 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00369.
- [81] L. C. -. Wu and W. G. Glasser, 'Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 1111–1123, 1984, doi:

10.1002/app.1984.070290408.

- [82] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes , 2nd Edition Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes , 2nd Edition*, vol. 2. 2016.
- [83] H. Hatakeyama and A. Hirogaki, 'Glass transition temperature of polyurethane foams derived from lignin by controlled reaction rate', 2013, doi: 10.1007/s10973-013-3132-1.
- [84] Y.-Z. Huang, Z.-W. Feng, F.-Z. Zhang, and S.-Q. Liu, 'Effects of lignin on nitrification in soil.', *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 15, no. 3, pp. 363–366, May 2003.
- [85] A. Abbas, Z. Wang, Y. Zhang, P. Peng, and D. She, 'International Journal of Biological Macromolecules Lignin-based controlled release fertilizers : A review', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 222, no. PB, pp. 1801–1817, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.265.
- [86] F. Avelino *et al.*, 'The influence of the structural features of lignin-based polyurethane coatings on ammonium sulfate release : kinetics and thermodynamics of the process', vol. 16, no. 2, pp. 449–463, 2019, doi: 10.1007/s11998-018-0123-y.
- [87] C. García *et al.*, 'Soil Science and Plant Nutrition Nitrogen use efficiency with the application of controlled release fertilizers coated with Kraft pine lignin Nitrogen Use Efficiency with the Application of Controlled Release Fertilizers Coated with Kraft Pine Lignin', vol. 0768, 2012, doi: 10.1080/00380768.1997.10414768.
- [88] J. Behin and N. Sadeghi, 'Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea', *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.*, vol. 5, no. 4, pp. 289–299, 2016, doi: 10.1007/s40093-016-0139-1.
- [89] J. Li, M. Wang, D. She, and Y. Zhao, 'Structural functionalization of industrial softwood kraft lignin for simple dip-coating of urea as highly efficient nitrogen fertilizer', *Ind. Crops Prod.*, vol. 109, no. May, pp. 255–265, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.08.011.
- [90] F. El Bouchtaoui *et al.*, 'International Journal of Biological Macromolecules Methylcellulose / lignin biocomposite as an eco-friendly and multifunctional coating material for slow-release fertilizers : Effect on nutrients management and wheat growth', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 221, no. June, pp. 398–415, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.194.
- [91] X. Chen *et al.*, 'International Journal of Biological Macromolecules Environmentally friendly preparation of lignin / paraffin / epoxy resin composite-coated urea and

- evaluation for nitrogen efficiency in lettuce', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 221, no. September, pp. 1130–1141, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.09.112.
- [92] Q. Wei, L. Zhang, J. Chen, Z. Tong, and X. Zhou, 'Solvent-free coating of crosslinked and hydrophobic lignin-based biocomposite for slow-release fertilizer', *Polym. Test.*, vol. 102, p. 107335, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107335.
- [93] N. Sadeghi, K. Shayesteh, and S. Lotfiman, 'Effect of Modified Lignin Sulfonate on Controlled-Release Urea in Soil', *J. Polym. Environ.*, vol. 25, no. 3, pp. 792–799, 2017, doi: 10.1007/s10924-016-0848-6.
- [94] A. Barakat, 'Properties of Coated Slow-Release Triple Superphosphate (TSP) Fertilizers Based on Lignin and Carrageenan Formulations', 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00433.
- [95] F. Rotondo, R. Coniglio, L. Cantera, I. Di Pascua, and L. Clavijo, 'Lignin-based coatings for controlled P-release fertilizer consisting of granulated simple superphosphate', 2018.
- [96] J. C. Callaway and D. W. Pate, 'Hempseed Oil', *Gourmet Heal. Spec. Oils*, pp. 185–213, 2009, doi: 10.1016/B978-1-893997-97-4.50011-5.
- [97] J. Liang, A. Appukuttan Achary, and U. T. Hollader, 'Hemp seed oil: Minor components and oil quality', *Lipid Technol.*, vol. 27, no. 10, pp. 231–233, 2015, doi: 10.1002/lite.201500050.
- [98] S. L. Priestnall *et al.*, 'No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title', *Endocrine*, vol. 9, no. May, p. 6, 2020, [Online]. Available: <https://www.slideshare.net/maryamkazemi3/stability-of-colloids> %0Ahttps://barnard.edu/sites/default/files/inline/student_user_guide_for_spss.pdf %0A<http://www.ibm.com/support> %0Ahttp://www.spss.com/sites/dm-book/legacy/ProgDataMgmt_SPSS17.pdf %0A<https://www.n>
- [99] F. N. Jones, M. E. Nichols, and S. P. Pappas, 'Drying Oils Chapter 14', pp. 205–212, 2017.
- [100] H. Wexler, 'Polymerization of drying oils', *Chem. Rev.*, vol. 64, no. 6, pp. 591–611, 1964, doi: 10.1021/cr60232a001.
- [101] Y. Orlova, R. E. Harmon, L. J. Broadbelt, and P. D. Iedema, 'Review of the kinetics and simulations of linseed oil autoxidation', *Prog. Org. Coatings*, vol. 151, no. September 2020, p. 106041, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106041.
- [102] À. Ch, 'Drying oils', *Oil Soap*, vol. 23, no. 11, pp. 365–367, 1946, doi: 10.1007/bf02641667.

- [103] 'hemp seed oil market CMI'. [Online]. Available: <https://www.custommarketinsights.com/report/hemp-oil-market/>
- [104] 'Hemp oil DBMR'. [Online]. Available: <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-hemp-oil-market>
- [105] W. Smulek and M. Jarzębski, 'Hemp seed oil nanoemulsion with Sapindus saponins as a potential carrier for iron supplement and vitamin D', *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 62, no. 1, 2023, doi: 10.1515/rams-2022-0317.
- [106] J. Caputa and A. Nikiel-Loranc, 'Zastosowanie oleju konopnego w kosmetologii', *Kosmetologia Estet.*, vol. 8, no. 4, pp. 461–463, 2019.
- [107] Ravindra B. Malabadi, Kiran P. Kolkar, and Raju K. Chalannavar, 'Industrial Cannabis sativa: Hemp oil for biodiesel production', *Magna Sci. Adv. Res. Rev.*, vol. 9, no. 2, pp. 022–035, 2023, doi: 10.30574/msarr.2023.9.2.0145.
- [108] P. Boberski, K. Torchała, H. Studnik, J. Wójcik, M. Główka, and N. Kuźnik, 'Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers', *Coatings*, vol. 12, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.3390/coatings12081215.
- [109] R. Surender, A. R. Mahendran, G. Wuzella, and C. T. Vijayakumar, 'Synthesis, characterization and degradation behavior of thermoplastic polyurethane from hydroxylated hemp seed oil', *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 123, no. 1, pp. 525–533, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-4856-x.
- [110] K. Polaczek and M. Kurańska, 'Hemp Seed Oil and Oilseed Radish Oil as New Sources of Raw Materials for the Synthesis of Bio-Polyols for Open-Cell Polyurethane Foams', *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 24, 2022, doi: 10.3390/ma15248891.
- [111] S. Jariwala, 'Pittsburg State University Digital Commons Hemp Seed Oil Polyol-based Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foams', 2024.
- [112] J. Xie *et al.*, 'Biomimetic Superhydrophobic Biobased Polyurethane-Coated Fertilizer with Atmosphere "Outerwear"', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 18, pp. 15868–15879, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02244.
- [113] M. Zhao *et al.*, 'Green coatings from renewable modified bentonite and vegetable oil based polyurethane for slow release fertilizers', *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 12, pp. 4355–4363, 2018, doi: 10.1002/pc.24519.
- [114] yAMAGUCHI N. Hiroyuki Ube-shi, 'No Title', EP 2 554 528 B1, 2011
- [115] D. Liang *et al.*, 'Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes

- with tailored release of coated fertilizers', *J. Clean. Prod.*, vol. 210, pp. 1207–1215, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.047.
- [116] N. W. Manthey, F. Cardona, G. Francucci, and T. Aravinthan, 'Thermo-mechanical properties of epoxidized hemp oil-based bioresins and biocomposites', *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 32, no. 19, pp. 1444–1456, 2013, doi: 10.1177/0731684413493030.
- [117] L. Di Landro and G. Janszen, 'Composites with hemp reinforcement and bio-based epoxy matrix', *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 220–226, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.07.021.
- [118] A. Lerma-Canto, M. D. Samper, I. Dominguez-Candela, D. Garcia-Garcia, and V. Fombuena, 'Epoxidized and Maleinized Hemp Oil to Develop Fully Bio-Based Epoxy Resin Based on Anhydride Hardeners', *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 6, 2023, doi: 10.3390/polym15061404.
- [119] T. S. Omonov, V. Patel, and J. M. Curtis, 'The Development of Epoxidized Hemp Oil Prepolymers for the Preparation of Thermoset Networks', *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 96, no. 12, pp. 1389–1403, 2019, doi: 10.1002/aocs.12290.
- [120] Y. Li *et al.*, 'Synthesis and performance of bio-based epoxy coated urea as controlled release fertilizer', *Prog. Org. Coatings*, vol. 119, no. February, pp. 50–56, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.013.
- [121] 'Słownik Języka Polskiego PWN'. [Online]. Available: <https://sjp.pl/biodegradacja>
- [122] W. OECD, 'glossary'. [Online]. Available: <https://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=203>
- [123] A. D. McNaught and A. Wilkinson., 'kompedium terminologii chemicznej'. [Online]. Available: <https://goldbook.iupac.org/>
- [124] C. Xu *et al.*, 'Are we underestimating the sources of microplastic pollution in terrestrial environment?', *J. Hazard. Mater.*, vol. 400, p. 123228, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123228.
- [125] C. Jiang *et al.*, 'Microplastic pollution in the rivers of the Tibet Plateau', *Environ. Pollut.*, vol. 249, pp. 91–98, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.022.
- [126] J. A. Ivar Do Sul and M. F. Costa, 'The present and future of microplastic pollution in the marine environment', *Environ. Pollut.*, vol. 185, pp. 352–364, 2014, doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.036.
- [127] Z. H. Shanying He, Yufei Wei, Chunping Yang, 'No Titlenteractions of microplastics and

- soil pollutants in soil-plant systems', *Environ. Pollution*, vol. 315, no. 120357, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120357>.
- [128] S. Karbalaei, P. Hanachi, T. R. Walker, and M. Cole, 'Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution', *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 36, pp. 36046–36063, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-3508-7.
- [129] Y. Tokiwa, B. P. Calabria, C. U. Ugwu, and S. Aiba, 'Biodegradability of plastics', *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3722–3742, 2009, doi: 10.3390/ijms10093722.
- [130] 'Biopochodne, biodegradowalne I nadające się do kompostowania tworzywa sztuczne, Ramy Polityki UE'. [Online]. Available: https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en
- [131] J. Sameni, S. Krigstin, and M. Sain, 'Acetylation & lignin solubility', *BioResources*, vol. 12, no. 1, pp. 1548–1565, 2017, [Online]. Available: https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_12_1_1548_Sameni_Solubility_Lignin_Acetylated_Lignin_Organic_Solvents/5048
- [132] N. M. Stark, D. J. Yelle, and U. P. Agarwal, 'Techniques for Characterizing Lignin', *Lignin Polym. Compos.*, pp. 49–66, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-35565-0.00004-7.
- [133] M. Trejo-Cáceres, M. C. Sánchez, and J. E. Martín-Alfonso, 'Impact of acetylation process of kraft lignin in development of environment-friendly semisolid lubricants', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 227, no. December 2022, pp. 673–684, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.12.096.
- [134] X. Zhao *et al.*, 'Acylation of lignin with different acylating agents by mechanical activation-assisted solid phase synthesis: Preparation and properties', *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 8, 2018, doi: 10.3390/polym10080907.
- [135] L. E. Richter, A. Carlos, and D. M. Beber, *No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析*Title.
- [136] W. J. J. Huijgen, G. Telysheva, A. Arshanitsa, R. J. A. Gosselink, and P. J. de Wild, 'Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment', *Ind. Crops Prod.*, vol. 59, pp. 85–95, 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.05.003.
- [137] K. A. Y. Koivu, H. Sadeghifar, P. A. Nousiainen, D. S. Argyropoulos, and J. Sipilä, 'Effect of Fatty Acid Esterification on the Thermal Properties of Softwood Kraft Lignin', *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 10, pp. 5238–5247, 2016, doi:

10.1021/acssuschemeng.6b01048.

- [138] E. L. Hult *et al.*, 'Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging', *Holzforschung*, vol. 67, no. 8, pp. 899–905, 2013, doi: 10.1515/hf-2012-0214.
- [139] A. T. Bell, *Chemistry and chemical engineering*, vol. 52, no. 6. 1997. doi: 10.1016/s0009-2509(97)00005-5.
- [140] E. Melro, L. Alves, F. E. Antunes, and B. Medronho, 'A brief overview on lignin dissolution', *J. Mol. Liq.*, vol. 265, pp. 578–584, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.06.021.
- [141] S. Suzuki and T. Iwata, 'Selective substitution of long-acyl groups into alcohols of kraft lignin over transesterification using ionic liquid', *J. Wood Sci.*, vol. 67, no. 1, 2021, doi: 10.1186/s10086-021-01985-5.
- [142] M. Saha *et al.*, 'Dioxane-based extraction process for production of high quality lignin', *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 5, no. November 2018, pp. 206–211, 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.01.018.
- [143] X. Zhao and D. Liu, 'Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification', *Ind. Crops Prod.*, vol. 32, no. 3, pp. 284–291, 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.05.003.
- [144] A. Tejado, C. Peña, J. Labidi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon, 'Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis', *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 8, pp. 1655–1663, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.05.042.
- [145] Y. Chen, N. M. Stark, Z. Cai, C. R. Frihart, L. F. Lorenz, and R. E. Ibach, 'Chemical Modification of Kraft Lignin: Effect on Chemical and Thermal Properties', *BioResources*, vol. 9, no. 3, pp. 5488–5500, 2014, doi: 10.15376/biores.9.3.5488-5500.
- [146] C. Cui, H. Sadeghifar, S. Sen, and D. S. Argyropoulos, 'Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal & polymer characteristics of kraft lignin & derivatives', *BioResources*, vol. 8, no. 1, pp. 864–886, 2013, doi: 10.15376/biores.8.1.864-886.
- [147] B. Li *et al.*, 'Fractionation and oxypropylation of corn-stover lignin for the production of biobased rigid polyurethane foam', *Ind. Crops Prod.*, vol. 143, no. 15, p. 111887, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111887.
- [148] J. Lisperguer, P. Perez, and S. Urizar, 'Structure and thermal properties of lignins:

- Characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry', *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 4, pp. 460–463, 2009, doi: 10.4067/S0717-97072009000400030.
- [149] I. Brodin, E. Sjöholm, and G. Gellerstedt, 'Kraft lignin as feedstock for chemical products: The effects of membrane filtration', *Holzforschung*, vol. 63, no. 3, pp. 290–297, 2009, doi: 10.1515/HF.2009.049.
- [150] D. Vural, J. C. Smith, and L. Petridis, 'Dynamics of the lignin glass transition', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 31, pp. 20504–20512, 2018, doi: 10.1039/c8cp03144d.
- [151] B. Berrima, G. Mortha, S. Boufi, E. El Aloui, and M. Naceur Belgacem, 'Oxypropylation of Soda Lignin: Characterization and Application in Polyurethane Foams Production', *Cellul. Chem. Technol. Cellul. Chem. Technol.*, vol. 50, no. 9, pp. 941–950, 2016.
- [152] L. Pang, Z. Gao, H. Feng, S. Wang, and Q. Wang, 'Cellulose based materials for controlled release formulations of agrochemicals: A review of modifications and applications', *J. Control. Release*, vol. 316, no. November, pp. 105–115, 2019, doi: 10.1016/j.jconrel.2019.11.004.
- [153] T. N. Mphateng, A. B. Mapossa, J. Wesley-Smith, S. Ramjee, and W. W. Focke, 'Cellulose acetate/organoclay nanocomposites as controlled release matrices for pest control applications', *Cellulose*, vol. 29, no. 7, pp. 3915–3933, 2022, doi: 10.1007/s10570-022-04533-6.
- [154] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, 'Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene', *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [155] M. Schilling, M. Bouchard, H. Khanjian, T. Learner, A. Phenix, and R. Rivenc, 'Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics', *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 888–896, 2010, doi: 10.1021/ar1000132.

5 Dorobek naukowy

5.1 Podsumowanie dorobku

mgr inż. Przemysław jest starszym specjalistą w Sieci Badawczej Łukasiewicz Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia". W trakcie swojej kariery naukowej uczestniczył w czterech projektach badawczych, które zostały współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, z czego pełnił kluczową rolę w jednym z nich. Posiada trzy publikacje naukowe o łącznym współczynniku wpływu IF (12,1) oraz sumarycznej punktacji ministerialnej (310 punktów. Ponadto posiada 10 przyznanych patentów krajowych z czego w 2 jest głównym wynalazcą. Oprócz tego przeprowadził szereg badań i prac rozwojowych o charakterze przemysłowym w sektorze chemicznym, współpracując między innymi z Grupą Azoty, PKN Orlen, Evonik GmBh oraz biurami technologicznymi, w tym Losnetech.

5.2 Wykaz publikacji naukowych

- Boberski, P.; Torchała, K.; Studnik, H.; Wójcik, J.; Główska, M.; Kuźnik, N. Biobased Materials for the Development of Biodegradable Slow-Release Fertilizers. *Coatings* 2022, 12, 1215. <https://doi.org/10.3390/coatings12081215> ACS Sustainable Chem. Eng. 2023
- Główska M., Kotyrba Ł., Wójcik J., Boberski P.: Oznaczenie stabilności fazy aktywnej heterogenicznego katalizatora miedziowego stosowanego w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego, *Przemysł chemiczny*; 2019, 98 (11) , s. 1734-1737
- Główska, M., Wójcik, J., Boberski, P., Białycki, T., Gawron, B., Skolniak, M., & Suchocki, T. (2024). Sustainable aviation fuel—Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives. *Renewable Energy*, 220, 119696.

5.3 Staże naukowe

- 8.09.2020 - 30.10.2020 udział w Programie Europejskiego Instytutu Technologicznego: Pioneers Into Practice- EIT Climate-KIC. Staż w The Malta College of Arts, Science and Technology (MCAST). Zadanie badawcze: Mikrobiologia wody. Badania pod nadzorem

dr. Fredericka Lia. Prowadzone prace realizowane były w ramach Maltańsko-Włoskiego projektu MicroWatts

- 04.10.2021-15.10.2021 udział w stażu organizowanym przez Sieć Badawczą Łukasiewicz, w Brukseli w biurze Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) i Business & Science Poland (BSP). W ramach stażu realizowane były wizyty studyjne z organizacjami europejskimi (min. ECRN, NERUS, ERC) a także poznano podstawy dotyczące pracy NCBiR oraz BSP w Brukseli.

5.4 Wystąpienia na konferencjach naukowych

- Poster na Konferencji "Międzynarodowy Kongres Młodych Chemików Youngchem 18", Bydgoszcz, 10-14.10.2018r. pt.: "Determination of copper active phase stability of heterogenous catalyst for hydrogenolysis of glycerine to propylene glycol"; Przemysław Boberski, Jan Wójcik, Łukasz Kotyrba, Józef Lach, Marek Główka
- Poster na Konferencji "Międzynarodowy Kongres Młodych Chemików Youngchem 18", Bydgoszcz, 10-14.10.2018r. pt.: "The effect of selecting support from the process of obtaining propylene glycol from glicerine"; Marek Główka, Jan Wójcik, Łukasz Kotyrba, Józef Lach, Przemysław Boberski, Maria Bartoszewicz
- Poster na III Konferencji Naukowo-Technicznej "Innowacje w Przemysle Chemicznym", Gliwice, 29-30.10.2019 r. pt.: "Wpływ składu fazy aktywnej katalizatora heterogenicznego na selektywność oraz konwersję w procesie hydrogenolizy gliceryny do glikolu propylenowego"; Przemysław Boberski, Marek Główka, Łukasz Kotyrba, Jan Wójcik
- Poster na III Konferencji Naukowo-Technicznej "Innowacje w Przemysle Chemicznym", Gliwice, 29-30.10.2019 r. Marek Główka. Przemysław Boberski, Marek, Łukasz Kotyrba, Jan Wójcik 5. Poster na 1st Scientific Summer School, 8.08.2020r. pt.: "influence of the active phase composition of the heterogenic catalyst on selectivity and conversion in the process of hydrogenolysis of glycyrol to propylene glycol"; Marek Główka, Przemysław Boberski, Jan Wójcik
- Poster na 9th European Young Engineers Conference, Warszawa 19-21 Kwiecień 2021 (online) pt. Biodegradable slow released fertilizer Przemysław Boberski, Kamila Torchała, Jan Wójcik, Marek Główka, Nikodem Kuźnik

- Poster na Young Researchers' Innovative Ideas: | Science | Start-Ups | Industry, 27-28 Maj 2021, Online pt. The use of natural polymers in coated fertilizers Przemysław Boberski, Kamila Torchała, Jan Wójcik, Marek Główka, Nikodem Kuźnik
- poster na XLV Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne Chemistry for Agriculture, Karpacz, 21-24 Listopad 2021 pt. Biodegradowalne nawozy otoczkowane Przemysław Boberski, Kamila Torchała, Jan Wójcik, Marek Główka, Nikodem Kuźnik
- Poster na „Biologia, Chemia i Środowisko - Spojrzenie Młodych Naukowców Edycja III, 20-22 Maj 2022, Online pt. Modyfikowane polimery naturalne dla nawozów specjalistycznych Przemysław Boberski, Kamila Torchała, Jan Wójcik, Marek Główka, Nikodem Kuźnik
- Poster na „IUPAC CHAINS 23” 20-25 Sierpień 2023, Haga, pt.: Production of Biofuels from Natural Resources via Hydroprocessing Przemysław Boberski, Marek Główka, Jan Wójcik
- Prezentacja na Międzynarodowej Konferencji Rolnictwa Cyfrowego w Kamieniu Śląskim, 12- 14.02.2024 pt. Ekologiczne Trendy w Rolnictwie Precyzyjnym: Biodegradowalne Innowacje w Agrochemii.

5.5 Inne osiągnięcia

- Grant rektorski za publikacje wydane we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy lub partnera nieakademickiego w ramach IDUB programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Sustainable aviation fuel – Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives”.
- Grant rektorski w ramach programu projakościowego na granty za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Uczelnia Badawcza za publikację „Sustainable aviation fuel– Comprehensive study on highly selective isomerization route towards HEFA based bioadditives”.

5.6 Szkolenia

- Szkolenie z obsługi analizatora do chemisorpcji Autochem 2920 firmy Micromeritics, Kędzierzyn-Koźle, Marzec 2020.
- Szkolenie z obsługi aparatu do pomiaru sorpcji fizycznej gazów ASAP 2060 firmy Micromeritics, Kędzierzyn-Koźle, Marzec 2021.
- Warsztaty ze storytellingu. Warsztaty prowadzone przez p. Dariusza Aksamita w Centrum Popularyzacji Nauki Politechniki Śląskiej, Maj 2022
- Szkolenie z Zarządzania projektami według standardu PMI PMBOK z uwzględnieniem specyfiki zarządzania projektami badawczymi, Marzec 2023