

## CONTROLLED-RELEASE FERTILIZERS: STUDY OF THE VITRIFIABLE SYSTEM $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$

T. Labbilita<sup>1\*</sup>, L. Abielaala<sup>1</sup>, M. Mesnaoui<sup>1</sup>, H. Aouad<sup>1</sup>, Y. Abouliatim<sup>2</sup>,  
M. Khouloud<sup>3</sup>, A. EL Abiad<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Sciences des Matériaux Inorganiques et leurs applications : Equipe Chimie de la Matière Condensée et de l'Environnement, ECMCE, FSSM, Université Cadi Ayyad

<sup>2</sup> Laboratoire Matériaux Procédés Environnement Qualité, LMPEQ, ENSA de Safi, Université Cadi Ayya

<sup>3</sup> Université Mohammed VI polytechnique (UM6P)

**Abstract:** As conventional phosphate glasses have low chemical durability, their application was limited. Thus, many efforts have been focused on increasing their chemical durability. New applications are emerging recently as environmental materials. The aim of this work is to study the effect of calcium substitution by magnesium on thermal properties and the chemical durability of the  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  glass system ( $0 \leq x \leq 1$ ) in order to their application as a vitrifiable controlled release fertilizer.

**Keywords:** Phosphate, vitrifiable fertilizers, chemical durability, environment.

### 1. INTRODUCTION

Le verre de silice est l'un des plus anciens matériaux, utilisé et fabriqué par l'être humain. La production d'autres types de verre, notamment ceux à base de phosphate, est limitée jusqu'à aujourd'hui [1]. En effet, les verres au phosphate sont connus pour leur faible durabilité chimique. Pour cela, l'amélioration de leur résistance chimique a fait l'objet de plusieurs recherches scientifiques [2].

Cependant, de nouvelles applications apparaissent récemment pour des applications environnementales telles que les engrais à libération contrôlée [3]: l'introduction de certains éléments chimiques dans la structure des verres au phosphate permet d'obtenir des verres bioactifs, c'est-à-dire des verres capables de participer à des processus biologiques comme la croissance des plantes [4].

Les verres de ce type peuvent être utilisés comme engrais écologiques [5]. Pour ces engrais, la vitesse de libération contrôlée des nutriments, qui est la propriété la plus distinguée des engrais conventionnels, est principalement liée à la composition chimique du verre, qui peut être modifiée pour obtenir des engrais capables de se dissoudre rapidement ou de maintenir leur activité plusieurs saisons [6].

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de la substitution du calcium par le magnésium sur les propriétés thermiques et la durabilité chimique des verres du système  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), qui peuvent être utilisés comme engrais à libération contrôlée.

### 2. Formulation vitrifiable

La présente étude concerne une composition de métaphosphate formalisée comme  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  avec  $0 \leq x \leq 1$ . Elle est obtenue à partir de mélanges homogénéisés de  $CaCO_3$  (99,98 %),  $K_2HPO_4$  (99,98%),  $(NH_4)_2HPO_4$  (99,98%) et  $Mg(NO_3)_2$  (99,98%). Le mélange finement broyé a été traité thermiquement, dans des creusets en alumine, à 200 °C pendant 2 h et à 450 °C pendant 4 h puis fusionné à 800 °C durant 2 heures. Les matériaux fondus ont été rapidement coulés dans un moule en carbone. Les verres obtenus ont été

recuits à 10 °C en dessous de leur température de transition pendant 4 heures, puis refroidis lentement à la température ambiante.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les compositions théoriques des verres étudiés ainsi que leurs analyses chimiques (ICP-MS Ultima), après réalisation, sont données dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Compositions théoriques et analysées des verres étudiés.

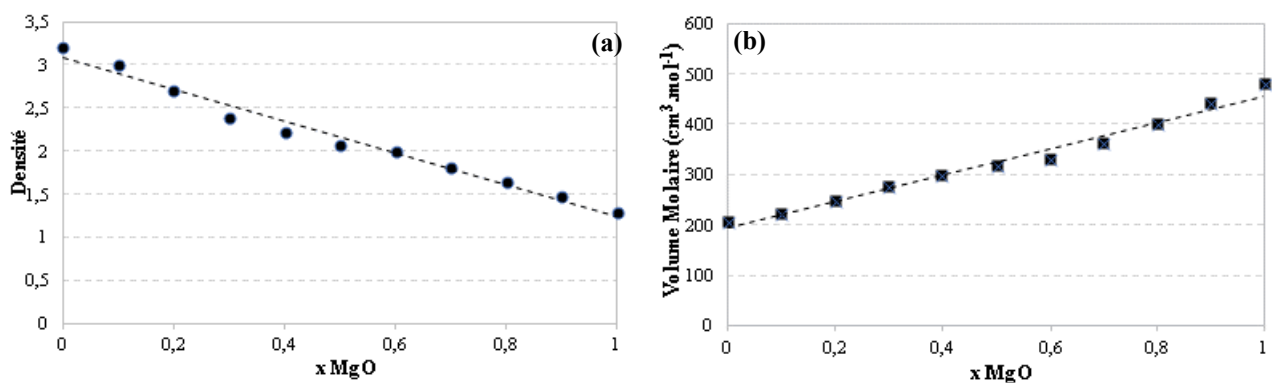
x	composition théorique (% mol)				Analyse chimique (% mol)			
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
0	50	33.33	16.66	0	51.57	32.67	15.74	0
0.1	50	33.33	15	1.66	52.62	31.79	14.21	1.39
0.2	50	33.33	13.33	3.33	51.06	32.88	12.96	3.11
0.3	50	33.33	11.66	5	51.37	32.53	10.97	5.12
0.4	50	33.33	10	6.66	50.81	32.76	9.02	7.39
0.5	50	33.33	8.33	8.33	51.95	32.90	7.82	7.93
0.6	50	33.33	6.66	10	51.68	32.87	5.97	9.47
0.7	50	33.33	5	11.66	51.40	32.86	4.78	11.94
0.8	50	33.33	3.33	13.33	51.65	32.74	2.87	12.73
0.9	50	33.33	1.66	15	51.82	32.75	1.20	14.22
1	50	33.33	0	16.66	50.36	31.46	0	18.17

#### 3.1. Caractérisation thermique :

L'étude des propriétés thermiques en fonction des teneurs en MgO a montré que la substitution de Ca<sup>2+</sup> par Mg<sup>2+</sup> s'accompagne d'une augmentation des températures de  $T_g$  et de  $T_c$ . Cela suggère que les ions Mg<sup>2+</sup> peuvent jouer le rôle de liaisons croisées entre l'oxygène non pontant de différentes chaînes de phosphate. Une telle liaison croisée sert à renforcer le réseau de verre et à améliorer par la suite ses propriétés thermiques.

#### 3.2. Densité et volume molaire :

L'évolution de la densité et du volume molaire des verres étudiés en fonction de x MgO est illustrée sur la figure 1. La densité diminue de 3,22 g.cm<sup>-3</sup> pour (x = 0) à 1,36 g.cm<sup>-3</sup> pour (x = 1). Cette diminution peut être expliquée par la masse molaire inférieure de MgO substituant CaO. Quant au volume molaire, il accuse une augmentation de 207,66 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour (x = 0) à 481,27 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour (x = 1). Cette augmentation reflète l'effet du MgO sur l'expansion du réseau vitreux [7].



**Fig.1** Densité (a) et volume molaire (b) des verres du système 3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-2K<sub>2</sub>O-(1-x)CaO-xMgO (0 ≤ x ≤ 1).

#### 3.4. Perte de poids et taux de dissolution:

La perte de poids des verres étudiés en fonction du temps d'immersion est illustrée sur la figure 2. Quel que soit le taux de substitution de CaO par MgO les profil de dissolution sont quasiment linéaires. Il en ressort que les taux de dissolution de nos verres à 30 ° C augmente de 2,42. 10<sup>-7</sup> mg.cm<sup>-2</sup> pour (x = 0) à 4,38.10<sup>-7</sup> mg.cm<sup>-2</sup> pour (x = 1). D'après ces résultats, nous pouvons affirmer que l'augmentation de la teneur en MgO réduit le taux de dissolution, du fait d'une augmentation de la durabilité chimique des verres.

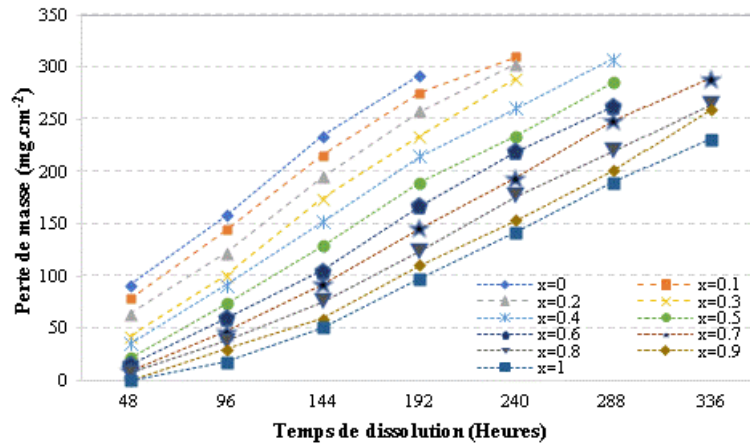


Fig.2 Evolution de la perte de masse de verres  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) en fonction du temps d'immersion à  $T = 30^\circ C$ .

### 3.5. Variation du pH et des éléments dissous:

Afin d'étudier les comportements de dissolution, deux verres ont été sélectionnés, ( $x = 0,4$ ) et ( $x = 0,7$ ).

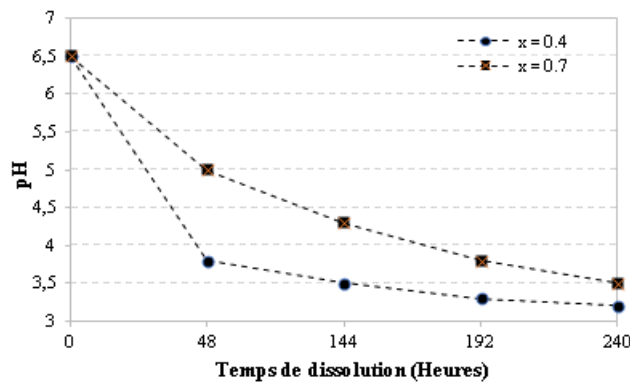


Fig.3 Mesure du pH du milieu en fonction du temps de dissolution.

La figure 3 montre l'évolution du pH de la solution à  $T = 30^\circ C$  en fonction du temps. Après 10 jours d'immersion le pH diminue vers une valeur proche de 3,4 pour  $x = 0,7$ . Pour la composition ayant une durabilité chimique inférieure ( $x = 0,4$ ), le pH tend vers 2,7. L'évolution du pH vers une plage acide reflète la décomposition du réseau de verre phosphaté par l'eau. En effet, le phosphore ainsi libéré réagit avec  $H_2O$  pour former  $HPO_3$ .

Ceci est en parfaite adéquation avec les résultats d'analyses chimiques des solutions (figure 4). La figure 4 montre la variation des éléments dissous en fonction du temps de dissolution du verre à  $x = 0,4$  (figure 4a) et à  $x = 0,7$  (figure 4b). La quantité de phosphore libérée pour  $x = 0,4$  est plus importante que celle libérée dans le cas de  $x = 0,7$  ce qui explique la variation du pH entre les deux formulations.

Dans le cas du verre  $3P_2O_5-2K_2O-0.3CaO-0.7MgO$ , contenant une grande quantité de  $MgO$ , le verre est plus stable et la concentration en éléments dissous reste faible par rapport à  $3P_2O_5-2K_2O-0.6CaO-0.4MgO$ , comme indiqué dans la figure 4.

Cela signifie que  $MgO$  peut contrôler la vitesse de dissolution en renforçant le réseau vitreux ce qui augmente la résistance chimique du verre et rend plus difficile la libération des substances nutritives.

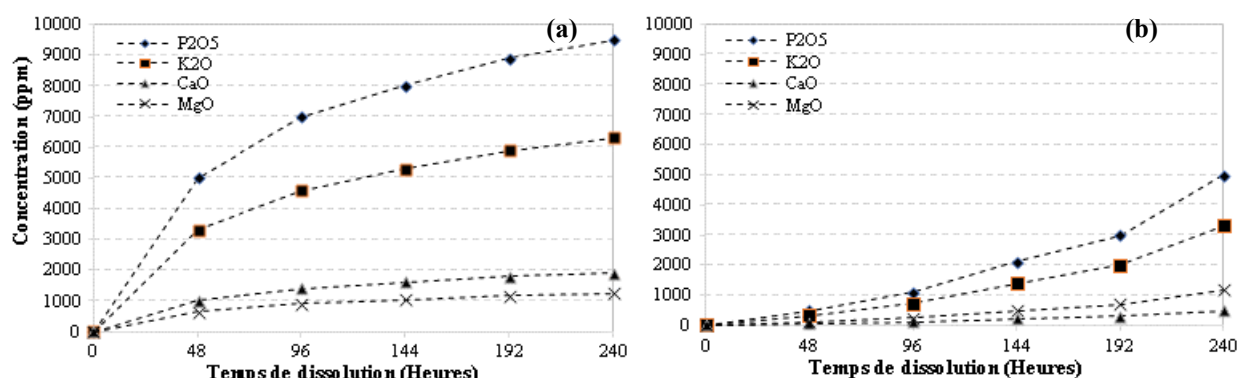


Fig.4 Variation des éléments dissous en fonction du temps de dissolution : (a) pour  $x = 0,4$  et (b) pour  $x = 0,7$ .

#### 4. CONCLUSIONS

L'augmentation de la teneur en MgO dans les verres de phosphate  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  améliore leur durabilité chimique. Ce résultat est cohérent avec l'évolution des propriétés thermiques ( $T_g$  et  $T_c$ ) de ces verres. Les vitesses de dissolution des verres sont considérablement diminuées avec l'ajout en MgO. On peut en conclure que la durabilité chimique de ces verres de phosphate dépend de leur composition chimique et de la structure du réseau vitreux, notamment par le degré de sa réticulation et la force des liaisons chimiques entre le modificateur  $Mg^{2+}$  et les composants du réseau.

Les verres au phosphate du système  $3P_2O_5-2K_2O-(1-x)CaO-xMgO$  peuvent être utilisés comme engrais permettant d'apporter différents éléments nutritifs aux plantes tels que le phosphore, le potassium, le calcium et le magnésium. La substitution du calcium par le magnésium est une méthode efficace pour contrôler la dissolution de ces engrais dans le sol en fonction des besoins de la plante et de son cycle de végétation.

#### RÉFÉRENCES

- [1] J.-J. Videau and G. Le Flem, "Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux," Icmcb, p. 66, 2009.
- [2] S. T. Reis, M. Karabulut, and D. E. Day, "Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses," J. Non. Cryst. Solids, vol. 292, no. 1-3, pp. 150-157, 2001.
- [3] V. Ivanenko, G. Karapetyan, A. Lipovskii, L. Maksimov, V. Rusan, D. Tagantsev, B. Tatarintsev, J. Fleckenstein, and E. Schnug, "Principal studies on phosphate glasses for fertilizers," Landbauforsch. Volkenrode, vol. 57, no. 4, p. 323, 2007.
- [4] Kokubo T, « Chemical reaction of bioactive glass and glass-ceramics with a simulated body fluid». Mater. Sci.: Materials in Medicine, 1992, vol, 3, p, 79-83.
- [5] B. A. Sava, L. Boroica, M. Sava, M. Elisa, C. I. Vasiliu, F. Nastase, C. Nastase, R. Medianu., "Potassium phosphate glasses used as agro-fertilizers with controlled solubility," J. Optoelectron. Adv. Mater., vol. 13, no. 11-12, pp. 1534-1541, 2011.
- [6] G. Hazra and T. Das, "A Review on Controlled Release Advanced Glassy Fertilizer," Glob. J. Sci. Front. Res. B Chem., vol. 14, no. 4, 2014.
- [7] L. Pascual and A. Duran, « Nitridation of glasses in the system  $R_2O-MO-P_2O_5$  », Mat. Res. Bull., 31(1) (1996) 77.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé dans le cadre du projet intitulé "Élaboration et caractérisation de nouveaux engrais vitrifiés à la base des phosphates" ID "VAL-MES - 01/2017".

Les auteurs tiennent à remercier APPHOS (Appel à projets autour des phosphates) parrainé par l'OCP (Fondation OCP, OCP R&D et Université polytechnique Mohammed VI), le CNRST (Centre national de recherche scientifique et technique) et le MESRSFC (Ministère de l'Enseignement supérieur de la recherche scientifique et de la formation des cadres).