

Kinetika Reaksi Polimerisasi Urea-Asetaldehid dalam Proses Enkapsulasi Urea

Indah Purnamasari^{1,*}, Rochmadi², Hary Sulistyono²
¹Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Sriwijaya
Jl Srijaya Negara, Bukit Besar, Palembang 30139
²Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada
Jl Grafika No 2 Yogyakarta 55281

Abstract

The function of urea encapsulation is to control its release in water, thus increasing effectiveness of using urea and reducing environmental pollution. Microcapsule shell is formed directly on the surface of urea particles called in-situ polymerization. This research aimed to study the kinetics of the polymerization reaction of urea and acetaldehyde in the urea encapsulation process.

Urea and acetaldehyde in the ratio of 1:1.2 mol/mol were placed in an erlenmeyer equipped with a thermometer and cooler. The reaction was run for 2 hours in erlenmeyer and sample was taken every 20 minutes. The amount of remaining acetaldehyde was determined by sodium sulfite method and grain size was measured by optical microscope and image pro software. Variables investigated were reaction temperatures (5 - 15°C), particle sizes (14, 18, and 25 mesh), and pH (2 - 4). Reaction rate and diffusivity constants were determined through fitting the experimental data and proposed model.

The results showed that the higher temperature and grain size, the higher conversion was. Lower pH (more acid) provides higher conversion but urea particle was seen slightly swelling during the reaction, and also slightly sticky. Addition reaction was much faster than condensation reaction. The proposed reaction kinetics model fitted reasonably well to the experimental data. The process was best conducted at 15°C, 14 mesh, pH 4 and 120 minutes time of reaction which result in 63.38% conversion. Polymer product of urea-acetaldehyde obtained at this condition was slightly harder than that at other conditions.

Keywords: encapsulation, urea-acetaldehyde, polymerization, controlled release

Abstrak

Untuk meningkatkan efektivitas penggunaan urea dan mengurangi pencemaran lingkungan, perlu dilakukan enkapsulasi urea sehingga pelepasan urea dalam air dapat dikontrol. Dinding kapsul terbentuk langsung di permukaan partikel urea yang disebut in situ polimerisasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi polimerisasi urea dan asetaldehid dalam proses enkapsulasi urea.

Urea dan asetaldehid dengan perbandingan 1:1,2 mol/mol dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang dilengkapi dengan termometer dan pendingin. Reaksi dijalankan di dalam erlenmeyer selama 2 jam dan contoh diambil setiap 20 menit untuk dianalisis asetaldehid sisa dengan metode sodium sulfit dan ukuran butiran diukur dengan mikroskop optik dan menggunakan software image pro. Variabel yang dipelajari adalah suhu reaksi (5-15°C), ukuran butir urea (14, 18, dan 25 mesh), dan pH (2, 3, 4). Konstanta kecepatan reaksi dan koefisien difusivitas ditentukan dengan optimasi antara model dengan data penelitian.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan ukuran butir, semakin tinggi konversi yang dihasilkan. Semakin rendah pH (semakin asam) memberikan konversi yang semakin tinggi akan tetapi butiran hasil sedikit mengembang dan lengket. Model kinetika reaksi yang diajukan sesuai dengan data pengamatan. Reaksi adisi berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan reaksi kondensasi. Kondisi reaksi yang cukup baik terjadi pada suhu reaksi 15°C, pH 4, ukuran butir 14 mesh dan waktu 120 menit dengan konversi sebesar 63,38%. Pada kondisi ini, produk polimer yang dihasilkan lebih keras dibandingkan dengan kondisi yang lainnya.

Kata kunci: enkapsulasi, urea-asetaldehid, polimerisasi, pelepasan terkontrol

Pendahuluan

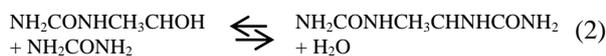
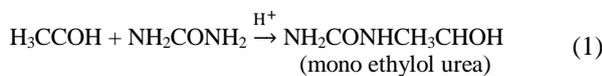
Urea merupakan pupuk yang paling banyak digunakan di bidang pertanian karena urea memiliki kandungan nitrogen yang tinggi,

mudah dan pH netral. Namun, urea memiliki sifat yang kurang menguntungkan yaitu higroskopis dan mudah larut dalam air sehingga jika digunakan di lahan dengan air yang mengalir, penggunaan urea tabur menjadi sangat boros dan menyebabkan pencemaran lingkungan.

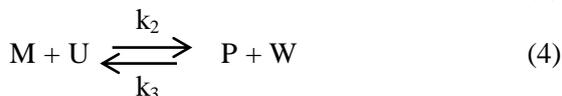
* Alamat korespondensi: indah_chemistry@yahoo.com

Enkapsulasi adalah salah satu metode yang dapat diterapkan untuk meningkatkan efisiensi penggunaan urea (Thompson dan Kelch, 1993). Pada proses enkapsulasi, dinding kapsul akan terbentuk di permukaan partikel urea yang disebut polimerisasi insitu (Brown dkk, 2003). Urea dilapisi dengan urea-asetaldehid membentuk kapsul, yang dapat memperlambat kelarutannya dalam air dan pelepasan urea terjadi secara terkontrol kontinyu pada lingkungan sekitar (Chen dkk, 2001).

Asetaldehid dipilih karena bahan ini memiliki tingkat toksisitas yang lebih rendah daripada formaldehid. Reaksi polimerisasi urea-asetaldehid terdiri dari dua langkah, yaitu reaksi adisi dan reaksi kondensasi (Sandler dan Karro, 1994), yang ditunjukkan pada persamaan 1 dan 2.

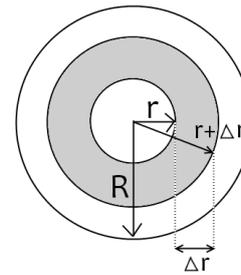


Kedua reaksi tersebut dapat disederhanakan menjadi,



Reaksi adisi urea dengan asetaldehid searah, yang berlangsung dengan bantuan katalisator asam ataupun basa, sedangkan pada tahap kondensasi, reaksinya bolak-balik (Fessenden dan Fessenden, 1981). Urea memungkinkan melepaskan sampai empat protonnya membentuk tetrametilol urea, tetapi mono dan dimetilolurea yang lebih banyak terbentuk. Tri dan tetrametilolurea terbentuk pada kondisi yang sangat ekstrim, yaitu sangat alkali, suhu tinggi dan perbandingan aldehid terhadap urea di atas tiga (Saunders, 1976).

Pada reaksi urea dengan asetaldehid, mekanisme reaksinya dianggap sebagai berikut: asetaldehid mendifusi ke dalam padatan urea, dan bereaksi di dalam padatan urea. Urea yang digunakan adalah urea granular yang umumnya berbentuk butiran bulat, maka diasumsikan urea berbentuk bola. Dalam penyusunan persamaan kinetika reaksi, diambil asumsi bahwa kecepatan reaksi dianggap tidak terpengaruh oleh panjang rantai hasil polimer dan volume campuran tidak berubah selama reaksi (Gambar 1).



Gambar 1. Elemen volum dalam butir urea

Persamaan kinetika reaksi dapat diuraikan dari persamaan reaksi (3) dan (4), yang dituliskan sebagai berikut.

Neraca massa asetaldehid dalam elemen volum :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2D_A}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} - k_1 C_{H^+} C_A C_U \quad (5)$$

Neraca massa -H pada gugus -NH₂ dalam elemen volum :

$$\frac{\partial C_U}{\partial t} = -(k_1 C_A + k_2 C_M) C_U C_{H^+} + k_3 C_{H^+} \left(\frac{C_{U0} - C_U - C_M}{2} \right)^2 \quad \dots (6)$$

Neraca massa monoetilol urea dalam elemen volum :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t} = (k_1 C_A - k_2 C_M) C_U C_{H^+} + k_3 C_{H^+} \left(\frac{C_{U0} - C_U - C_M}{2} \right)^2 \quad \dots (7)$$

Berdasarkan neraca massa katalis asam (ion H⁺) pada elemen volum, diperoleh :

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial r^2} + \frac{2D_{H^+}}{r} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial r} \quad (8)$$

dengan keadaan batas sebagai berikut.

$$t = 0, \quad 0 \leq r < R, \quad C_A = 0, \quad C_{H^+} = 0, \quad C_M = 0$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_{H^+}}{\partial r} = 0$$

$$r = R, \quad C_A = C_{As} = C_{A0}, \quad C_{H^+} = C_{H_0^+}, \quad C_{M_0} = 0$$

Jumlah total Asetaldehid (A) yang masuk ke butir urea pada waktu t adalah:

$$M_{At} = (4\pi R^2 \int_0^t N_A R \, dt) \times (\text{jumlah butir}) \quad (9)$$

Setiap saat, jumlah asetaldehid dalam butir urea (yang belum bereaksi):

$$m_A = \int_0^R C_A (4\pi r^2) dr \times (\text{jumlah butir}) \quad (10)$$

Jumlah asetaldehid yang bereaksi dihitung dengan:

$$(S_{At}) = M_{At} - m_A \quad (11)$$

Konversi asetaldehid dihitung dengan:

$$x_A = \frac{S_{At}}{N_{A0}} \quad (12)$$

Data konversi yang didapatkan dari hasil analisis digunakan untuk menghitung konversi dan menyelesaikan perhitungan persamaan (5), (6), (7) dan (8). Selanjutnya dengan mencoba k_1 , k_2 , k_3 , D_A dan D_{H^+} akan didapat konversi hitung. Nilai k_1 , k_2 , k_3 , D_A dan D_{H^+} diperoleh dengan mencari SSE minimum antara konversi data dan konversi hitung mengikuti persamaan berikut:

$$SSE = \sum (x_A \text{ data} - x_A \text{ hit})^2 \quad (13)$$

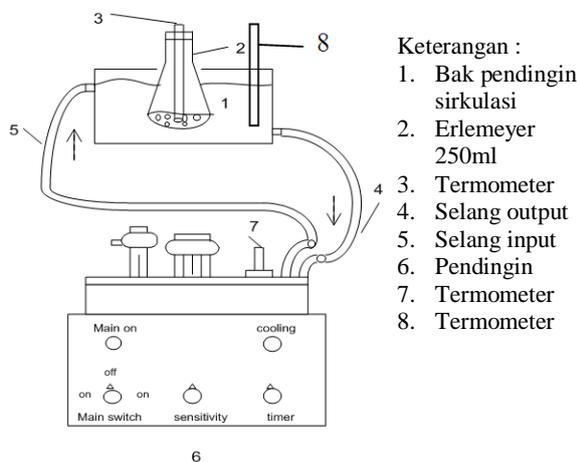
Metode Penelitian

Bahan baku

Bahan baku berupa urea berwujud butir dengan ukuran 14 mesh, 18 mesh dan 25 mesh (butir-butir urea yang telah lolos ayakan ini diambil beberapa sampelnya untuk diukur diameternya menggunakan mikroskop optikal dengan software image pro), asetaldehid dengan kemurnian 63,8 % diperoleh dari PT. Indo Acidatama.

Alat yang digunakan

Erlenmeyer yang dilengkapi dengan termometer dan bak pendingin sirkulasi, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Skema Peralatan

Cara penelitian

Urea dan asetaldehid dengan perbandingan 1:1,2 mol/mol dimasukkan ke dalam 6 erlenmeyer yang dilengkapi dengan termometer dan bak pendingin sirkulasi. Suhu reaksi yang dipelajari adalah 5°, 10° dan 15°C diatur dengan menggunakan pendingin dan pH diatur dengan menambahkan H_2SO_4 sehingga pH menjadi 2, 3, dan 4. Reaksi dijalankan selama 120 menit

dengan pengambilan sampel setiap 20 menit. Tahap ketiga, setelah waktu tertentu, hasil reaksi diencerkan dengan air suling sampai 100 mL, lalu diambil 10 mL untuk dianalisis jumlah asetaldehid sisa dengan menggunakan metode sodium sulfit dan hasil urea yang terbentuk diukur ukuran butirannya dengan menggunakan mikroskop optikal.

Hasil dan Pembahasan

Pengaruh suhu reaksi

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi, konversi reaksi semakin tinggi. Pada temperatur 5° dan 10°C, hasil simulasi dan penelitian menunjukkan angka konversi yang cukup dekat, berbeda pada temperatur 15°C yang memiliki nilai yang sangat tinggi dibandingkan kedua temperatur tersebut (Gambar 3). Hal ini disebabkan pada suhu 15°C polimer yang terbentuk lebih banyak dibandingkan pada suhu 5° dan 10°C sehingga produk yang dihasilkan cenderung lebih keras.

Menurut Fessenden dan Fessenden (1981) molekul yang bergerak di dalam larutan memiliki sejumlah tertentu energi potensial dalam ikatan-ikatan mereka dan sejumlah energi kinetik dalam gerakan mereka. Melalui pemanasan atau kenaikan suhu, molekul memperoleh tambahan energi kinetik, lebih sering terjadi tumbukan dan lebih bertenaga, dan mengubah energi kinetik menjadi energi potensial.

Agar bereaksi, molekul-molekul yang bertumbukan itu harus mengandung cukup energi potensial untuk mencapai keadaan transisi pada saat bertumbukan dan terjadi pematangan ikatan. Energi yang harus dimiliki molekul untuk melewati keadaan transisi ini merupakan energi aktivasi, sehingga semakin besar energi potensial yang dimiliki molekul akibat pemanasan atau kenaikan suhu, semakin mudah molekul melewati keadaan transisi dan reaksi yang terjadi semakin cepat.

Nilai koefisien difusivitas asetaldehid dan hidrogen pada suhu 5-15°C disajikan pada Tabel 1. Koefisien difusivitas meningkat dengan meningkatnya suhu. Kenaikan ini disebabkan oleh suhu makin meningkat, maka pergerakan molekul-molekul semakin cepat yang mengakibatkan molekul lebih cepat bertumbukan satu sama lain sehingga difusi (pembauran) yang terjadi semakin baik. Dilihat dari nilai k_1 dan D_A , hal ini menandakan bahwa reaksi adisi berlangsung sangat cepat dengan difusivitas yang sangat lambat pada suhu rendah sehingga

monoetilol yang terbentuk semakin banyak dan reaksi kondensasi (nilai k_2) berlangsung sangat lambat yang mengakibatkan konversi lebih kecil (polimer belum banyak terbentuk) dibandingkan pada suhu 15°C.

Tabel 1. Nilai parameter proses hasil simulasi pada berbagai suhu reaksi (pH = 4, ukuran butir = 14 mesh, R = 1:1,2)

Konstanta	Suhu (°C)		
	5	10	15
D_A (cm ² /min)	9.07×10^{-7}	9.66×10^{-7}	1.75×10^{-5}
k_1 (mL/mmol/min)	242.7	217.4	6.97
k_2 (mL/mmol/min)	2.81×10^{-3}	8.92×10^{-3}	3.04×10^{-2}
k_3 (mL/mmol/min)	3.09×10^{-4}	6.06×10^{-4}	8.31×10^{-3}
D_{H^+} (cm ² /min)	3.18×10^{-6}	7.24×10^{-6}	5.95×10^{-5}
SSE	0.00038	0.00024	0.00863

Nilai k_1 , k_2 , dan k_3 dinyatakan dalam bentuk persamaan Arrhenius sebagai berikut.

$$k_1 = 5,63 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{455,35}{RT}\right) \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{min}) \quad (14)$$

$$k_2 = 1,72 \times 1027 \exp\left(\frac{-1570}{RT}\right) \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{min}) \quad (15)$$

$$k_3 = 2,33 \times 1037 \exp\left(\frac{-2150}{RT}\right) \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{min}) \quad (16)$$

Nilai E yang dihasilkan pada k_1 , k_2 , dan k_3 adalah -455, 1570, dan 2150 mL.atm/mmol. Nilai E pada k_1 (reaksi adisi) relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan nilai tenaga pengaktif pada k_2 dan k_3 (reaksi kondensasi). Jika dibandingkan dengan tenaga pengaktif yang sebesar 10000 cal/mol atau 413,223 mL. atm/mmol (Rochmadi dan Hasokowati, 2004), tenaga pengaktif pada reaksi adisi jauh lebih kecil, gejala ini menunjukkan bahwa transfer massa ikut berpengaruh dalam reaksi adisi.

Pengaruh Ukuran Butir Urea

Gambar 4 menunjukkan konversi asetaldehid yang meningkat dengan kecilnya ukuran butir tetapi pada waktu 100-120 menit konversi asetaldehid menurun. Hal ini berhubungan dengan luas bidang kontak per satuan volume urea dengan asetaldehid. Ukuran partikel yang semakin kecil mempunyai luas kontak antara urea dan asetaldehid yang semakin besar sehingga jumlah asetaldehid yang bereaksi lebih banyak, produk etilol urea dan polimer lebih banyak terbentuk. Tetapi semakin banyak polimer yang terbentuk dipermukaan butir, difusivitas asetaldehid masuk ke butiran terlihat

menurun (terhambat) sehingga konversinya rendah pada akhir reaksi (100-120 menit).

Tabel 2 menunjukkan koefisien difusivitas (D_A dan D_{H^+}) semakin besar dengan besarnya ukuran partikel urea. Hal ini disebabkan karena belum banyak polimer yang terbentuk sehingga tidak menghambat difusivitas asetaldehid dan ion hidrogen ke permukaan butir. Dari Tabel 2 juga ditunjukkan k_1 lebih besar dari k_2 sehingga dapat dikatakan bahwa reaksi adisi berlangsung lebih cepat dari reaksi kondensasi, sehingga polimer yang dihasilkan cenderung lengket dan memiliki berat molekul yang rendah.

Pengaruh pH

Gambar 5 menunjukkan bahwa konversi semakin meningkat dengan turunnya pH. Reaksi adisi meningkat dan reaksi kondensasi berjalan sangat cepat pada keadaan asam. Turunnya pH disebabkan penambahan H₂SO₄ yang berfungsi sebagai katalis. Katalis asam inilah yang berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan menurunkan energi aktivasi (Chang, 2005)

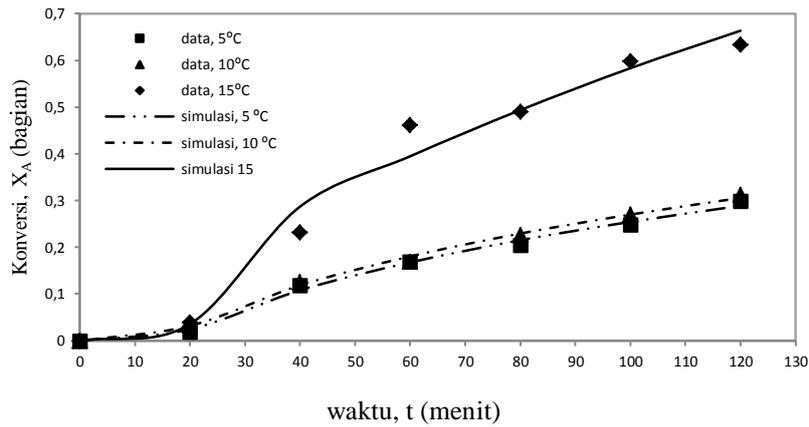
Tabel 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi ion H⁺ (pH semakin rendah), kecepatan reaksi kondensasi akan semakin cepat sehingga nilai k_2 semakin besar. Reaksi kondensasi inilah yang membuat rantai urea-asetaldehid menjadi panjang. Hal ini membuktikan kebenaran teori Schildknecht (1956) yang menyatakan bahwa reaksi kondensasi berlangsung baik pada kondisi asam. Tabel 3 juga menunjukkan bahwa koefisien difusivitas asetaldehid (D_A) menurun dengan turunnya pH. Hal ini disebabkan karena pada pH yang rendah menghasilkan polimer yang lebih banyak sehingga difusivitas asetaldehid ke butir urea menjadi terhambat. Sedangkan koefisien difusivitas ion hidrogen (D_{H^+}) tidak terlalu terpengaruh dengan turunnya pH. Hal ini dapat dilihat dari nilai koefisien difusivitas ion hidrogen yang cenderung stabil.

Persamaan empiris untuk menggambarkan hubungan konstanta k_1 , k_2 dan k_3 (mL/(mmol.menit)) dengan pH disajikan sebagai berikut.

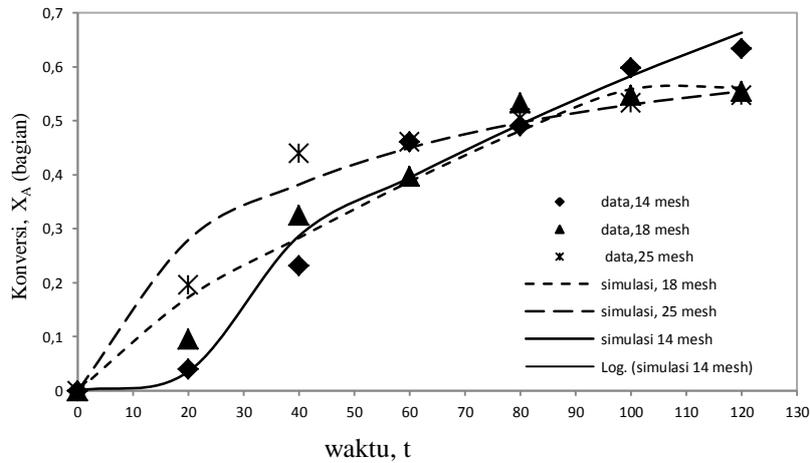
$$k_1 = 45,422 e^{-0,471 \cdot \text{pH}} \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{menit}) \quad (17)$$

$$k_2 = 0,737 e^{-0,737 \cdot \text{pH}} \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{menit}) \quad (18)$$

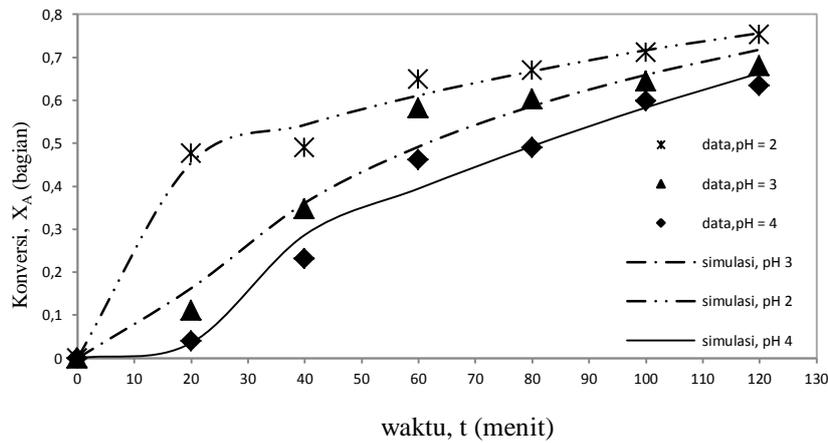
$$k_3 = 0,017 e^{-0,170 \cdot \text{pH}} \text{ mL}/(\text{mmol}.\text{menit}) \quad (19)$$



Gambar 3. Hubungan konversi dengan waktu reaksi pada pelbagai suhu



Gambar 4. Hubungan konversi dengan waktu pada pelbagai ukuran butir urea



Gambar 5. Hubungan konversi dan waktu pada pelbagai pH.

Tabel 2. Nilai parameter proses hasil simulasi pada variasi ukuran butir ($T = 15^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$, $R = 1:1,2$)

Konstanta	Ukuran Butir (mesh)		
	14	18	25
D_A (cm^2/min)	1.75×10^{-5}	2.36×10^{-6}	1.24×10^{-6}
k_1 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	6.97	11.35	97.67
k_2 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	3.04×10^{-2}	1.28×10^{-2}	3.24×10^{-3}
k_3 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	8.31×10^{-3}	1.23×10^{-3}	4.70×10^{-5}
D_{H^+} (cm^2/min)	5.95×10^{-5}	3.39×10^{-5}	4.45×10^{-6}
SSE	0.00863	0.01088	0.01061

Tabel 3. Nilai parameter proses hasil Simulasi dan Data Pada Variasi pH ($T = 15^{\circ}\text{C}$, ukuran butir = 14 mesh, $R = 1:1,2$)

Konstanta	pH		
	pH 2	pH 3	pH 4
D_A (cm^2/min)	2.69×10^{-6}	3.89×10^{-6}	1.75×10^{-5}
k_1 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	17.92	10.74	6.97
k_2 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	0.133	0.129	3.04×10^{-2}
k_3 ($\text{mL}/\text{mmol}/\text{min}$)	1.17×10^{-2}	1.03×10^{-2}	8.31×10^{-3}
D_{H^+} (cm^2/min)	7.06×10^{-5}	6.53×10^{-5}	5.95×10^{-5}
SSE	0.00475	0.01356	0.00863

Dari besarnya nilai k_1 , k_2 , dan k_3 terlihat bahwa ketiga konstanta tersebut dipengaruhi oleh pH. Semakin asam larutan, maka reaksi adisi (k_1) dan reaksi kondensasi (k_2 dan k_3) berlangsung semakin baik.

Kesimpulan

Model kinetika reaksi polimerisasi yang diajukan cukup dekat dengan data yang dihasilkan. Karena reaksi adisi berlangsung sangat cepat daripada reaksi kondensasi maka polimer yang terbentuk cenderung lengket dan lembut. Suhu reaksi dan ukuran butir berpengaruh terhadap konstanta laju reaksi, semakin tinggi suhu reaksi dan ukuran butir (pada waktu reaksi 20 – 80 menit) maka semakin besar konversi yang dihasilkan. Reaksi adisi dan kondensasi berlangsung sangat baik pada pH yang semakin asam. Kondisi reaksi yang cukup baik dijalankan pada suhu reaksi 15°C, pH 4, ukuran butir 14 mesh dan waktu 120 menit yang menghasilkan konversi sebesar 63,38 %. Hal ini dilihat dengan kenampakan produk mikrokapsul yang dihasilkan lebih keras dibandingkan dengan kondisi pH 2 yang cenderung lebih lengket.

Daftar Notasi

A	=	asetaldehid
C_A	=	konsentrasi asetaldehid (mmol/mL)
C_{H^+}	=	konsentrasi H^+ (mmol/mL)
C_U	=	konsentrasi H pada amina di urea (mmol/mL)
C_M	=	konsentrasi mono etilol urea (mmol/mL)
D_A	=	koefisien difusivitas aasetaldehid (cm^2/min)
D_{H^+}	=	koefisien difusivitas H^+ (cm^2/min)
k_1, k_2, k_3	=	konstanta kecepatan reaksi adisi dan kondensasi (mL/mmol/min)
M	=	mono etilol urea (-CH(CH ₃)-OH)
N_{At}	=	jumlah total asetaldehid yang digunakan dari data penelitian (mmol)
P	=	polimer (-CH(CH ₃)-)
U	=	urea (dalam hal ini, U mewakili gugus -H dalam -NH ₂)
W	=	air
x_{dat}	=	konversi data
x_{hit}	=	konversi hitung

Daftar Pustaka

- Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., dan White, S. R., 2003. In situ Poly (urea-formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene, vol. 20, no. 6, pp. 719-730. Taylor and Francis Health Sciences.
- Chang, R., 2005. Kimia Dasar Jilid 2, 3rd ed. Erlangga, Jakarta.
- Chen, J. L., Lee, K. S., Rodson, M., dan Scher, H. B., 2001. Komposisi Mikrokapsul, ID 0007062. Direktorat Paten dan Direktorat Jenderal Hak Kekayaan Intelektual, Paten Indonesia.
- Fessenden, R. J., dan Fessenden, J. S., 1981. Kimia Organik, 3rd ed. Erlangga, Jakarta.
- Rochmadi, dan Hasokowati, W., 2004. Polimerisasi Kondensasi Urea-Asetaldehid, vol 28, pp 92-99. Majalah Ilmiah Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Sandler, S. R., dan Karo, W., 1994. Polymer Syntheses, 2nd ed, vol 2. Academic Press, Inc, New York.
- Saunders, K. J., 1976. Organic Polymer Chemistry, 2nd ed, pp 2-44, 301-317. Chapman and Hall, London.
- Schildknecht, C. E., 1956. Polymer Process, vol 10, pp. 295-319. John Willey and Sons, Inc., New York.
- Smith, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed. McGraw Hill International Book Co, Singapore. Thompson, H.E., and Kelch, R.A..1993. Encapsulated Slow Release Fertilizers. US Patent number 5186732.
- Thompson, H. E., and Kelch, R. A., 1993. Encapsulated Slow Release Fertilizers. US Patent number 5186732.
- Kirk, R. E. and Othmer, D. F., 1978. Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., vol 23, p. 573. John Willey and Sons, Inc., New York.