



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Rugilė Klimakova

Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas:

doc. dr. Rasa Paleckienė

Kaunas, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
FIZIKINĖS IR NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

doc. dr. Rasa Paleckienė

Recenzentas

lekt. dr. Andrius Jaskūnas

Darbą atliko

Rugilė Klimakova

Kaunas, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Rugilė Klimakova

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Baigiamojo darbo „Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. _____ mėn. ____ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Rugilės Klimakovos** baigiamasis projektas tema „Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E. Valatka

Suderinta:

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST18–F–02–1

2016 m. balandžio mėn. 26 d.

2016 m. vasario mėn. 25 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Rugilei Klimakovai**

1. Darbo tema: *Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės*
2. Darbo tikslas: *Eksperimentiškai išanalizuoti trąšų tirpumo sulėtinimui naudojamų bioskalių dangų, gautų iš krakmolo, gavimo dėsningumus ir jų savybes bei įvertinti trąšų tirpumo sulėtinimo procesą.*
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Santrauka
 - 3.2. Turinys
 - 3.3. Įvadas
 - 3.4. Literatūros apžvalga
 - 3.5. Metodinė dalis
 - 3.6. Rezultatai ir jų analizė
 - 3.7. Išvados
 - 3.8. Bibliografinių nuorodų sąrašas
 - 3.9. Autoriaus CV

Užduoties išdavimo data 2016 m. vasario mėn. 08 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės 27 d.

Vadovas: _____

(vardas, pavardė)

(parašas, data)

Užduotį gavau: _____

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

TURINYS

TURINYS	5
SANTRAUKA.....	6
SUMMARY.....	7
SANTRUMPOS	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS	11
ĮVADAS	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1 Trašų efektyvumas.....	14
1.2 Kontroliuojamo veikimo trašų raida, gamybos technologijos ir suvartojimas	16
1.3 Kontroliuojamo veikimo trašų charakteristikos, jų privalumai ir trūkumai	19
1.4 Kontroliuojamo veikimo trašų klasifikacija, rūšys ir asortimentas	22
1.5 Gamtinis polimeras – krakmolas	28
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS	31
2.1 Naudotos medžiagos.....	31
2.2 Tyrimų metodikos.....	31
3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	36
3.1 Plėvelių gavimas.....	36
3.2 Savybių tyrimai.....	41
3.3 Krakmolo plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas.....	48
3.4 Bioskalumo įvertinimas	53
4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS.....	64
IŠVADOS	67
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	68
CV.....	72
PRIEDAI.....	73

Klimakova, Rugilė. Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Rasa Paleckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: technologijos mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: azoto trąšos, sulėtinto tirpumo, krakmolai, bioskalios dangos.

Kaunas, 2016. 82 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamojo darbo tema – „Bioskalios krakmolo plėvelės: gavimas ir savybės“. Šio darbo tikslas – eksperimentiškai išanalizuoti trąšų tirpumo sulėtinimui naudojamų bioskalių dangų, gautų iš krakmolo, gavimo dėsningumus ir jų savybes bei įvertinti trąšų tirpumo sulėtinimo procesą.

Darbe pateikta teorija apie trąšų efektyvumą bei apžvelgtos naujausios trąšų efektyvumo ir jų kokybės gerinimo tendencijos, aptartos kontroliuojamo veikimo trąšų charakteristikos. Literatūros apžvalgoje pateikta kontroliuojamo veikimo trąšų klasifikacija, rūšys ir asortimentas, jų gamybos būdai, įvertinti privalumai ir trūkumai. Eksperimentinėje dalyje pateiktas iš krakmolo ruošiamų plėvelių gavimo metodo parinkimas, gautų plėvelių stabilumo tyrimai ir jų mechaninių savybių įvertinimas. Eksperimente naudotas skirtingas trijų rūšių bulvių, kviečių ir Kollotex (modifikuotas bulvių) krakmolai. Naudojant įvairius instrumentinės analizės metodus išanalizuota krakmolo kilmės įtaka paruoštų polimerinių plėvelių fizikinėms ir cheminėms savybėms.

Kaip azoto komponentas, geriausiai tinkantis lėtai veikiančių azoto trąšų gamybai, naudotas karbamidas, kadangi turi didžiausią šio elemento (azoto) kiekį savo sudėtyje – 46,6 %. Siekiant įvertinti krakmolo plėvelių rūšies ir storio įtakas karbamido tirpinimo greičiui, buvo atliekamas tyrimas naudojant specialią tirpinimo kapsulę, kuri leido sukurti karbamido granuliu padengimo polimero danga imitacinį modelį. Nustatytas karbamido koncentracijos kitimas tirpaluose, esant skirtingai tirpinimo trukmei ir naudojant skirtingas nevienodo storio plėvelės. Taip pat eksperimentiškai buvo atliktas pagamintų plėvelių biologinio skaidymo (irimo) greičio tyrimas skirtingose terpėse: dirvožemyje ir smėlyje. Šio tyrimo metu stebimas bandinių masės praradimas ir atlikta bandinių IR analizė. Gauti rezultatai palyginti, pateiktos krakmolu padengto karbamido granuliu gamybos technologinės rekomendacijos, principinė technologinė schema.

Darbo apimtis 82 puslapiai, jį sudaro santrumpos, paveikslų ir lentelių sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir tyrimų metodikos, eksperimentų rezultatai ir jų aptarimas, technologinės rekomendacijos, išvados ir priedai. Eksperimentinio darbo rezultatai pateikiami 11 – 40 paveiksluose, 5 – 13 lentelėse ir prieduose.

Klimakova, Rugilė. Starch – Based Biodegradable Films: Preparation and Properties. Masters' thesis in Chemical Engineering / supervisor doc. dr. Rasa Paleckienė; Kaunas University of Technology, The Faculty of Chemical Technology.

Research area and field: technological studies, chemical engineering.

Key words: nitrogen fertilizers, slow-solubility, starch, biodegradable coating.

Kaunas, 2016. 82 p.

SUMMARY

Master's thesis theme – „Starch – based biodegradable films: preparation and properties“. The aim of this work – to obtain biodegradable coatings from starch and to study their characteristics and effect on fertilizer solubility.

Generalized theory of fertilizer efficiency and an overview of the latest fertilizer efficiency and quality improvement trends, characteristics of controlled release fertilizer were reviewed in first chapter. Furthermore, classification, types and assortment, methods of production also advantages and disadvantages of controlled release fertilizers were discussed. In the experimental part of the study, the selection of starch films production methods, studies of films stability and their mechanical properties were demonstrated. There were three different kinds of starch used: potato starch, wheat starch and Kollotex (modified potato starch). Experimental data was analyzed by using various instrumental analysis methods and was determined that the origin of starch directly influences physical and chemical properties of produced polymer films.

Urea – the most widely used nitrogen fertilizer because of high nitrogen content (46,6%), so it is the most appropriate component in controlled release fertilizer production. To assess the influence of starch films types and thickness to urea dissolution rate test was carried out with a special dissolution capsule, which allowed to create urea granule coating with polymer coat simulation model. Urea concentration variation in solutions at different dissolution duration and using various film thicknesses was examined. Moreover, films biodegradation (degradation) rate test was carried out in different environments: soil and sand. During biodegradation rate test the loss of mass was measured. IR analysis was used to evaluate the changes results of different types of starch and compared with each other. Based on experimental data, technological recommendations and the principal technological scheme were suggested.

Thesis consists of 82 pages, which includes abbreviations, list of figures and tables, introduction, literature review, materials used and the research methodology, experimental results and discussion, technology recommendations, findings and accessories. The results of experiments are listed in 11 – 40 figures, 5 – 13 tables and annexes.

SANTRUMPOS

- LVT – lėtai veikiančios trąšos;
- KVT – kontroliuojamo veikimo trąšos;
- KF – karbamido formaldehido trąšos;
- MK – metileno karbamido trąšos;
- MDI – Methylene diphenyl diisocyanate (metileno difenilo diizocianatas);
- DEG – Diethylene glycol (dietilenglikolis);
- IFA – International Fertilizer Industry Association (Tarptautinė trąšų pramonės asociacija);
- RLC – Reactive Layers Coating (reaguojančio sluoksnio danga);
- CEN – Comite Europeen de Normalisation (European Standardization Committee) Europos standartizacijos komitetas;
- TVA – The Tennessee Valley Authority;
- RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė;
- IR – infraraudonoji spinduliuotė;

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Kontroliuojamo veikimo trąšų sunaudojimas pagal regionus ir produkto tipą	17
2 pav. RLC proceso principinė technologinė schema	18
3 pav. Temperatūros įtaka maisto medžiagų atpalaidavimo greičiui Meister® trąšoms	19
4 pav. Kontroliuojamo veikimo trąšų klasifikacija	22
5 pav. Siera dengtos karbamido granulės sluoksniai	25
6 pav. Dengtųjų trąšų tirpimo schema	27
7 pav. Amilozės struktūra	28
8 pav. Amilopektino struktūra	29
9 pav. Karbamido, padengto polimero plėvele, granulės imitacija	33
10 pav. QuixSep® mikro dializės kapsulės naudojimo žingsniai	34
11 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo kleisterių bei plėvelių reakcijos su jodu: 1- bulvių krakmolas, 2 – Kollotex krakmolas, 3 – kviečių krakmolas.....	39
12 pav. Formavimo strypų charakteristika	40
13 pav. Pagamintos plėvelės iš: 1 – bulvių krakmolo, 2 – kviečių krakmolo, 3 – Kollotex krakmolo.....	41
14 pav. Bulvių krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo trukmės vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose	43
15 pav. Kviečių krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo trukmės vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose	44
16 pav. Kollotex krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo laiko vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose	44
17 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens (≈95 %) su bulvių krakmolo plėvele.....	46
18 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens (≈95 %) su kviečių krakmolo plėvele	46
19 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens (≈95 %) su Kollotex krakmolo plėvele....	46
20 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo (≈66 %) su bulvių krakmolo plėvele	47
21 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo (≈66 %) su kviečių krakmolo plėvele	47
22 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo (≈66 %) su Kollotex krakmolo plėvele	48
23 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo karbamido koncentracijos (%)	49
24 pav. Karbamido lūžio rodiklio priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	49

25 pav. Karbamido koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio bulvių krakmolo plėveles, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	50
26 pav. Karbamido koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio kviečių krakmolo plėveles, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	51
27 pav. Karbamido koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio Kollotex krakmolo plėveles, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės	52
28 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių laikomų dirvožemyje masės pokyčio duomenys	54
29 pav. Krakmolo plėvelės po 12 dienų biologinio skaidymo testo dirvožemyje: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas	54
30 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių laikomų smėlyje masės pokyčio duomenys	55
31 pav. Krakmolo plėvelės po 13 dienų biologinio skaidymo testo smėlyje: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas	55
32 pav. Plėvelių, prieš ir po biologinio skaidymo smėlyje ir dirvožemyje, paviršiaus nuotraukos mikroskopu: 1 – bulvių krakmolo, 2 – kviečių krakmolo, 3 – Kollotex krakmolo....	57
33 pav. Krakmolo hidrolizė	58
34 pav. Bulvių krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai	58
35 pav. Kviečių krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai	59
36 pav. Kollotex krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai	59
37 pav. RSDA eksperimento kreivės: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas	61
38 pav. Bulvių krakmolu dengto karbamido RSDA.....	62
39 pav. Krakmolu padengto karbamido granulių gamybos principinė technologinė schema	64
40 pav. Medžiagų balansas, gaminant krakmolo polimeru dengtą karbamidą.....	66

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Gaminamų lėtai veikiančių trąšų asortimentas	24
2 lentelė. Apytikslis amilozės ir amilopektino santykis skirtingose krakmolo rūšyse	29
3 lentelė. Krakmolo tirpalo charakteristikos	29
4 lentelė. Skirtingų augalų krakmolo granulių apytikslis dydis ir formos.....	30
5 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos.....	36
6 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens - glicerolio pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos.....	37
7 lentelė. Plėvelių paruošimo komponentai.....	37
8 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens – glicerolio bei parūgštinimui naudojamo HCl, o neutralizavimui NaOH pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos.....	38
9 lentelė. Plėvelių, paruoštų iš skirtingų rūšių krakmolo, paruošimo sąlygos.....	40
10 lentelė. Bulvių, kviečių, Kollotex krakmolo plėvelių storiai išmatuoti mikrometru	42
11 lentelė. Druskų (azoto trąšų tirpalų) pH priklausomybė nuo koncentracijos	42
12 lentelė. Bulvių krakmolu dengto karbamido smailių duomenys	62
13 lentelė. Mechaninių savybių eksperimento mėginių vidurkių rezultatai	63

IVADAS

Nuolat didėjantis pasaulio gyventojų skaičius lemia vis didėjantį maisto poreikį. Kadangi, dėl gyventojų populiacijos augimo, žemės ūkiui naudojamos teritorijos mažėja, lieka tik vienas kelias – užauginti daugiau žemės ūkio produkcijos iš to paties ploto. Toks intensifikavimas neįmanomas be trąšų naudojimo. Tačiau trąšos turi ne tik teigiamą poveikį – skatiną didesnę derliaus našumą, bet ir neigiamą – gali sukelti dirvožemio bei paviršinio ar gruntinio vandens bei oro taršą. Kai kuriose pasaulio šalyse, netgi ir Europoje, yra taikomi trąšų naudojimo apribojimai.

Vienas iš būdų pagerinti trąšų efektyvumą ir sumažinti jų neigiamą poveikį aplinkai, tai naudoti tokias trąšas, kuriose esančios maisto medžiagos yra atpalaiduojamos arba tirpsta tuomet, kada yra augalui reikalingiausios. Tokių trąšų, kurių maisto medžiagos augalams būtų palaipsniui prieinamos visą vegetacijos periodą, kūrimas pastaraisiais metais yra aktualus uždavinys tiek mokslininkams, tiek ir gamybininkams. Ir jis gana intensyviai sprendžiamas. Vienas iš populiariausių, jau įgavusių ir pramoninį pritaikymą, būdų – tai tirpių tradicinių trąšų paviršiaus padengimas specialia danga.

Dengimo medžiagos turi būti nebrangios ir pasižymėti geromis padengimo savybėmis. Nuo dengiamosios medžiagos tipo ir sluoksnio storio priklauso maisto medžiagų atpalaidavimo mechanizmas iš padengtų trąšų. Dažniausiai šios trąšos dengiamos sintetiniais arba natūraliais polimerais. Sintetinių polimerų plėvelės yra naudingesnės tuo, kad per jas maisto medžiagos lėčiau išsiskiria į aplinką, pasižymi geresnėmis padengimo savybėmis, bet nepaisant visų privalumų, naudoti sintetinius polimerus, kaip dengiamąją medžiagą, yra labai brangu, be to, jos dažniausiai ilgai nesuyra dirvožemyje. Todėl vis didesnis dėmesys sutelkiamas į natūralius polimerus, kurie yra biologiškai skaidomi ir gaunami iš atsinaujinančių šaltinių. Iš natūralių polimerų didžiausią susidomėjimą turi krakmolai.

Tačiau tik iš krakmolo pagamintos plėvelės turi prastą mechaninį stiprumą, pasižymi hidrofiliškesnėmis savybėmis ir mikrobus gana greitai biologiškai suskaidomos. Norint pagerinti krakmolo plėvelių savybes, krakmolai gali būti maišomi su įvairiais polimerais. Vienas iš paprasčiausių būdų pagerinti savybes yra krakmolą sumaišyti su gliceroliu.

Darbo tikslas – Eksperimentiškai išanalizuoti trąšų tirpumo sulėtinimui naudojamų bioskalių dangų, gautų iš krakmolo, gavimo dėsningumus ir jų savybes bei įvertinti trąšų tirpumo sulėtinimo procesą.

Šiam tikslui pasiekti reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

- Parinkti krakmolo plėvelės gavimo sąlygas bei įvertinti gautųjų plėvelių savybes ir stabilumą.
- Įvertinti krakmolo plėvelių galimybes sulėtinti azoto trąšų (karbamido) tirpumą.
- Pateikti esmines kontroliuojamo veikimo trąšų gavimo technologines prielaidas bei principinę technologinę schemą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Trąšų efektyvumas

Viena iš svarbiausių žemdirbystės problemų yra auginamų augalų aprūpinimas reikalingomis maisto medžiagomis. Šios problemos sprendimui panaudojamos trąšos, kurios ne tik aprūpina augalus maisto medžiagomis, bet ir padidina produkcijos derlių. Mokslininkai S. Shoji ir A. T. Gamdeza apibrėžia, kad idealios trąšos turi atitikti mažiausiai tris charakteristikas [1]:

- jos naudojamos vieną kartą per sezoną ir užtikrina maisto medžiagų kiekį, kuris reikalingas augalui visam sezonui;
- maksimalus maisto medžiagų panaudojimas;
- minimalus kenksmingas poveikis dirvai, vandeniui ir orui.

Tręšimo efektas priklauso ne tik nuo trąšų asortimento: maisto medžiagų kiekio, jų santykio, fizikinių cheminių savybių, bet ir nuo to, kiek augalai pasisavina trąšų per augimo laikotarpį [2]. Trąšų pramonėje nuolatos ieškoma būdų kaip patobulinti trąšų gamybą – padidinti trąšų efektyvumą, saugoti aplinką ir vandenį nuo neigiamo trąšų poveikio, didinti žemės augalų derlingumą bei pagerinti produkcijos kokybę. Vienas iš būdų yra tobulinamos jau esamos trąšos, o kitas – kuriamos naujos specialiosios trąšų rūšys. Pastebimas, kad gaminamos trąšos kasmet vis labiau atitinka augalų specifinius poreikius ir dirvožemių savybes.

Augalai, jiems būtinas maisto medžiagas įsisavina iš dirvožemio ir dirvožemio tirpalų per šaknis bei lapus. Labiausiai augalams reikalingi šie cheminiai elementai: azotas, fosforas, kalis. Azotas – laikomas pagrindiniu augalų mitybos elementu, turi nemažai privalumų – gerai tirpsta, greitai veikia, tačiau jis turi ir esminių trūkumų – augalai tik 30 – 60 proc. mineralinio azoto panaudoja mitybai. Likusioji jo dalis dėl denitrifikacijos procesų suyra dirvožemyje ir išgaruoja į atmosferą arba kartu su krituliais išsiplauna į podirvio bei drenažo vandenį ir juos užteršia [3]. Tai dar viena priežastis, dėl kurios buvo pradėtos kurti mineralinės trąšos, kurios atpalaiduoja maisto medžiagas pagal augalų poreikį.

Kuriamos ir tobulinamos tokios pagrindinės specialiosios trąšos [2]:

- greitai veikiančios trąšos (tręšimui per lapus);
- stabilizuotos trąšos (su nitrifikacijos ir ureazės inhibitoriais);
- lėtai veikiančios trąšos;
- trąšos su biologiškai aktyviomis medžiagomis.

Greitai veikiančios trąšos visiškai ištirpsta vandenyje ir augalai jas pasisavina per labai trumpą laiką (2 – 4 savaites). Jos dažniausiai būna purškiamos, esant poreikiui ir skubus

įsisavinimas sumažina maisto medžiagų nuostolius. Tačiau tokios trąšos yra naudojamos gana ribotai ir gali būti taikomos tik tam tikroms augalų rūšims tręšti.

Stabilizuotos azoto trąšos – tai trąšos, į kurių sudėtį yra įtraukti azoto stabilizatoriai. Azoto stabilizatoriai yra nitrifikacijos ir/arba ureazės inhibitoriai, kurių dėka azotas lieka karbamidinio arba amoniakinio azoto formoje dirvožemyje ilgesnį laiką [1].

Lėtai veikiančios trąšos – tai trąšos, kurių sudėtyje esančių medžiagų veikimas (įsisavinimas) yra sumažintas cheminiais ir/arba fizikiniais metodais [2]. Jos gali būti tokios sudėties, kad patręšus augalus yra įsisavinamos per tam tikrą laiką: visą vegetacijos periodą arba ir ilgiau. Manoma, kad lėtai veikiančių trąšų maisto medžiagos yra efektyviausiai panaudojamos, o šalutinis poveikis aplinkai yra mažiausias.

Natūralios arba sintetines medžiagos (sorbentai, nešikliai) taip pat gali būti naudojamos kaip lėtai veikiančios trąšos, jos tiesiog prisotinamos maisto medžiagomis arba mikroelementais, kuriuos vėliau labai lėtai atpalaiduoja. Prie lėtai veikiančių trąšų gali būti priskiriami ir neorganiniai junginiai, kurie augalams reikalingi, bet blogai tirpsta vandenyje, arba atvirkščiai tradicinės trąšos gerai tirpstančios vandenyje, tačiau yra naudojamos didelių granuliu, tablečių ar briketų pavidalo.

Dažniausiai terminai – lėtai veikiančios (LVT) trąšos, kontroliuojamo veikimo (KVT) trąšos – yra vartojami kaip sinonimai apibūdinti trąšoms, tačiau jie yra skirtingi, nors skirtumas nėra visiškai aiškus [4, 5, 6]. Kontroliuojamo veikimo trąšomis laikomos trąšos, kuriuose maisto medžiagų santykis, atpalaidavimo mechanizmas ir trukmė yra gerai žinomi ir kontroliuojami. Kita vertus, lėto veikimo trąšoms būdingas lėtesnis maisto medžiagų atpalaidavimas, tačiau maisto medžiagų santykis, atpalaidavimo mechanizmas ir trukmė nėra gerai reguliuojami. Maisto medžiagų atpalaidavimas gali būti stipriai veikiamas aplinkos sąlygų, bet labiausiai priklauso nuo dirvožemio sąlygų (pH, drėgmės ir kt.).

Trąšų maisto medžiagų įsisavinimo sulėtinimas yra pasiekiamas skirtingais būdais [1]:

- naudojamos cheminės medžiagos, kurių tirpumas vandenyje dėl cheminės struktūros yra nedidelis ir jos įsisavinamos skaidant mikroorganizmams (karbamido – aldehido kondensacijos produktai);
- maisto medžiagos įsisavinamos per dengtą granulės paviršių (dengtosios trąšos);
- maisto medžiagos įsisavinamos per granulės membraną, kuri gali būti ir netirpi (kapsuliuotos trąšos);
- maisto medžiagos yra matricijoje, kuri gali būti padengta;
- maisto medžiagos gali būti įsisavinamos lėtai dėl trąšų fizinio pavidalo (supergranulės, briketai, tabletės ir pan.);
- maisto medžiagos gali būti įsisavinamos iš mažai tirpių neorganinių junginių.

Pastaraisiais metais kontroliuojamo veikimo trąšos tampa vis populiareesnės, ypač polimerais dengtos trąšos. Dažniausiai trąšų granulių paviršius nebūna visiškai lygus, bet jos yra padengiamos lygia dengiamąja medžiagos plėvele, kurios kiekis reikiamai prailgina maisto medžiagų pasisavinimo trukmę. Sulėtinto tirpumo trąšų vartojimas turi teigiamos įtakos tiek ekonomikai, tiek agronominiu požiūriu augalams bei ekologijai.

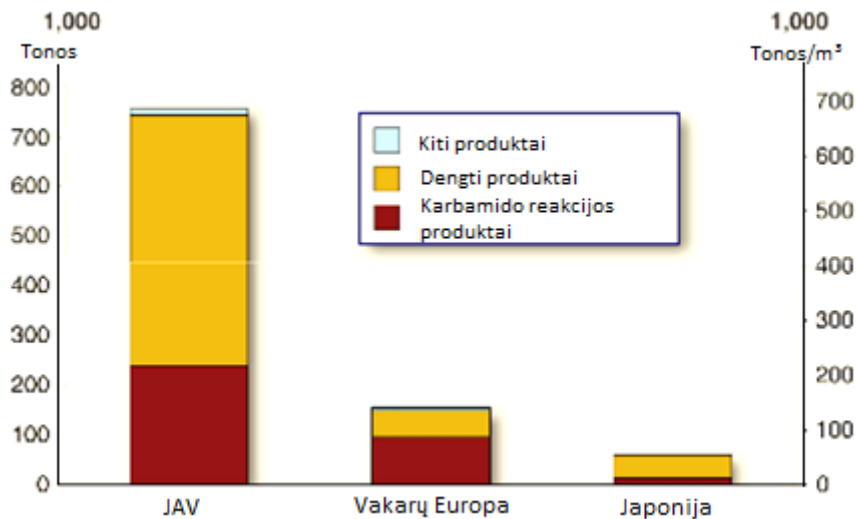
1.2 Kontroliuojamo veikimo trąšų raida, gamybos technologijos ir suvartojimas

Lėtai veikiančių trąšų gamyba prasidėjo 1950 metais, bet didžiausia pažanga buvo padaryta 1980 – 1990 metais [7]. Pirmosios lėtai veikiančios trąšos buvo karbamido ir formaldehido produktai (KF), šie produktai yra taip pat žinomi kaip metileno karbamido (MK) produktai. Vėliau atsirado ir kitų karbamido kondensacijos produktų su kitais aldehidais, jų gamyba paplito visame pasaulyje.

Po beveik 10 metų buvo pradėtos gaminti ir pirmosios kontroliuojamo veikimo trąšos. Kaip dengimo medžiaga buvo naudojama elementinė siera – ji yra nebrangi ir turi žemą lydymosi temperatūrą. Šio produkto trūkumas – maisto medžiagų atpalaidavimo greitis buvo nevienodas, nes ši danga turi įtrūkimų. Šiai problemai išspręsti buvo pradėtas naudoti dar vienas sluoksnis – polimerinių dervų. 1967 m. Kalifornijoje buvo pradėtos gaminti kontroliuojamo veikimo trąšos padengtos polimerais [1]. Ir tai buvo didelis pasiekimas specialiųjų trąšų gamyboje.

Šios trąšos tampa vis plačiau vartojamos visame pasaulyje. Pirmieji šios grupės trąšų vartotojai buvo sodininkai – mėgėjai, o šiais laikais jau gana daug naudoja ūkininkai intensyviame žemės ūkyje, taip pat golfo laukų ir parkų, sodų tręšimui.

Nors lėtai veikiančių trąšų gamyba ir vartojimas visame pasaulyje didėja, bet pagal IFA duomenis 2004 – 2005 metais lėtai veikiančių trąšų kiekis siekė ne daugiau kaip 0,20 % visų pasaulyje sunaudojamų trąšų kiekio [1]. O jau 2010 m. tai sudaro 3 – 4 % nuo bendro trąšų sunaudojimo [7]. Pagrindinės kontroliuojamo veikimo trąšų pasaulinės rinkos atstovės yra Jungtinės Amerikos Valstijos, Vakarų Europa ir Japonija. Pagal sunaudojimo kiekį JAV kontroliuojamo veikimo trąšų rinka beveik 5 kartus didesnė nei Vakarų Europos rinka ir beveik 13 kartų didesnė nei Japonijos (žr. 1 pav.).



1 pav. Kontroliuojamo veikimo trąšų sunaudojimas pagal regionus ir produkto tipą [8]

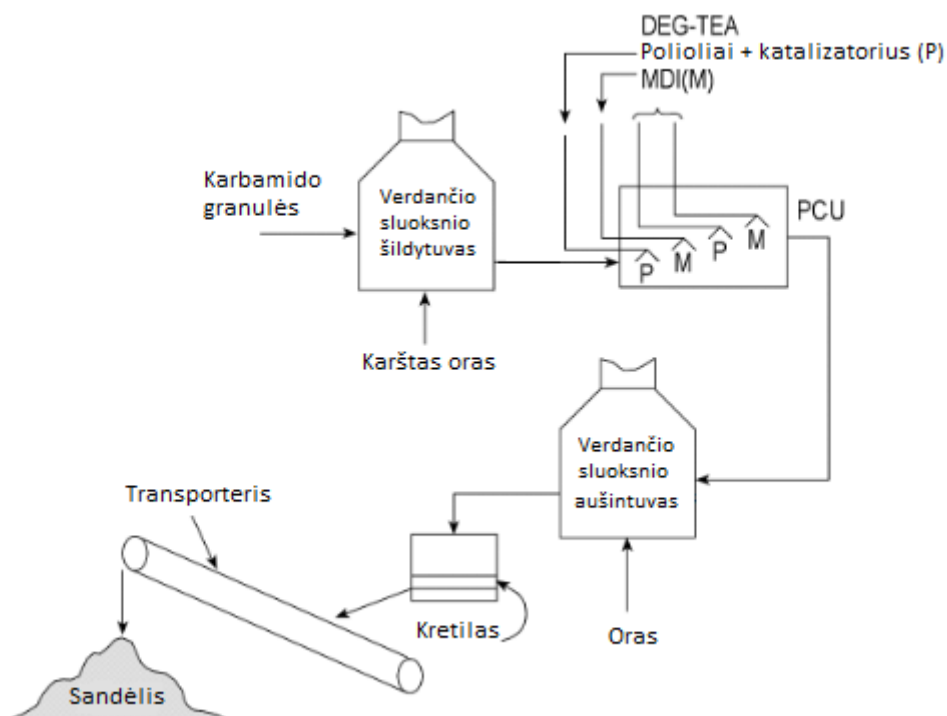
Japonijoje beveik visas pagaminamas KVT kiekis yra sunaudojamas žemės ūkio augalams: daržovėms, ryžiams ir vaisiams. Kanadoje, JAV ir Europoje, situacija yra visai kitokia – 90 % nuo bendro suvartojamo kiekio naudojama – golfo laukams, medelynams, vejoms ir kraštovaizdžiui rūpintis. Ir tik 10 % yra naudojama maisto produktų priežiūrai, pavyzdžiui, daržovių, braškių, melionų, citrusinių vaisių ir kitų vaisių. Tačiau kontroliuojamo veikimo trąšų naudojimas žemės ūkio augalams yra žymiai svarbesnis nei ne žemės ūkio rinkoje [9].

Šiuo metu polimerais dengtų produktų gamybos technologijos yra labiausiai paplitusios tarp kontroliuojamo veikimo trąšų gamybos būdų. Beveik visos kontroliuojamo veikimo trąšos, kurios yra padengtos organiniais polimerais ir parduodamos pasaulinėje rinkoje yra gaminamos pagal šiuos technologinius procesus [10, 11]:

Sierra procese, kaip dengimo medžiaga, naudojamas diciklopentadieno kopolimeras su džiovinimo arba pusiau džiovinimo aliejais organiniuose tirpikliuose (glicerolio esteris iš linų semenų aliejaus). Taip pat siekiant pagerinti džiovinimą aliejais yra pridama maleino rūgšties. Granulės yra padengiamos bent dviem sluoksniais dengimo būgne, palaikant 65 – 70 °C temperatūrą, nors šiuo metu vienas sluoksnis gali būti laikomas labiau priimtinesnis. Padengimo medžiagos kiekis gali siekti 10 – 20 procentų nuo bendros produkto masės.

Chisso Asahi procese trąšų granulės padengiamos gana glotnia danga. Šiame procese karštas 5 % koncentracijos tirpalas – padengimo medžiagos ištirpintos angliavandenilių arba chlorintų angliavandenilių tirpiklyje, užpurškiamas ant šiltų trąšų granulių verdančio sluoksnio reaktoriuje. Proceso metu tirpikliai yra išgarinami karštu oru (60 – 70 °C). Karšto oro greitis toje vietoje, kurioje granulės yra padengiamos ir akimirksniu džiovinamos turi būti ne mažiau kaip 15 m/s. Poliolefinai, etileno - vinilo acetato kopolimerų, poli - vinilidenchlorido, arba jų mišiniai yra naudojami kaip dengimo medžiagos.

The Pursell Technologies Reactive Layers Coating (RLC) procese, kurio principinė technologinė schema pateikta 2 paveiksle, tirpiklis su labai nedideliais poliolio arba poliizocianato kiekiais pumpuojamas į purkštukus, kurie išdėstyti horizontaliai per visą besisukančio cilindrinio būgno ilgį. Du tarpusavyje reaguojantys skysčiai išpurškiami nepaprastai plonu sluoksniu ant iš anksto pakaitintų karbamido granulių paviršiaus, kur jie polimerizuojasi tiesiogiai sudarydami ištisinę poliuretano kapsuliuotą membraną. Pirmasis sluoksnis – poliizocianatas, gali reaguoti su karbamido granulėmis, chemiškai siejant polimerinę dangą su karbamido granulių paviršiumi. Daugiausiai šiame procese naudojami poliesterio polioliai, o izocianato žaliava yra difenilmetano diizocianatas. Nuo reaguojančių medžiagų sluoksnių skaičiaus ir dirvožemyje norimos maisto medžiagų atpalaidavimo trukmės priklauso plėvelės sluoksnio storis.



2 pav. RLC proceso principinė technologinė schema [10]

RLC technologijos privalumai yra tai, kad leidžia gauti itin ploną membranos dangą, todėl trąšų savikaina yra mažesnė nei daugelio kitų komercinių polimerinių dengtųjų trąšų [12].

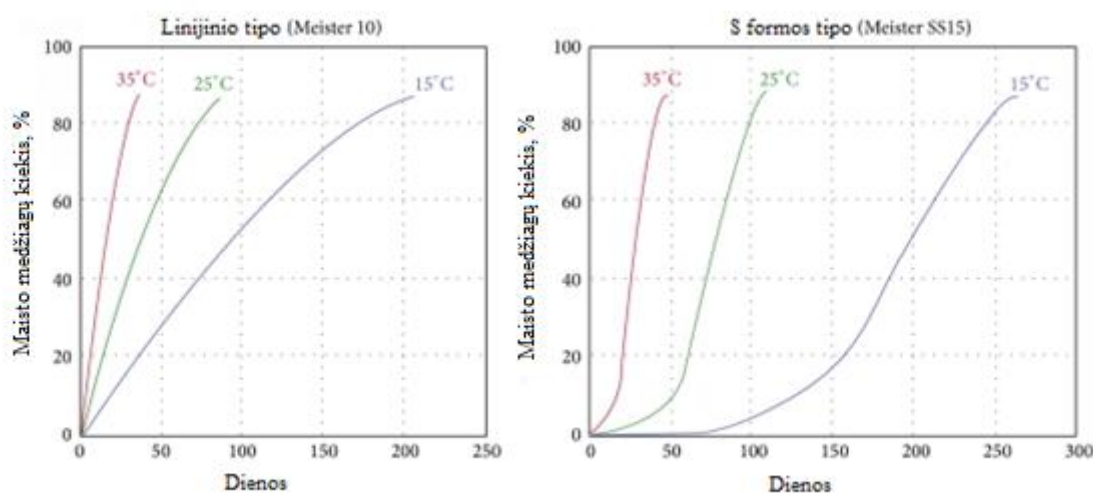
1.3 Kontroliuojamo veikimo trąšų charakteristikos, jų privalumai ir trūkumai

Maisto medžiagų atpalaidavimas iš kontroliuojamo veikimo trąšų yra lėtesnis nei iš tirpių trąšų, kur maisto medžiagos yra lengvai prieinamos augalams. Europos standartizacijos komiteto (CEN) deklaracijoje teigiama, kad trąšos gali būti vadinamos lėtai veikiančios arba kontroliuojamo veikimo, jei atitinka nors viena iš šių kriterijų (kambario temperatūroje) [1]:

- ne daugiau kaip 15 % maisto medžiagų atpalaiduojama per 24 valandas;
- ne daugiau kaip 75 % atpalaiduojama per 28 dienas;
- bent apie 75 % atpalaiduojama iš anksto nustatytu laiku.

Pagal šiuos kriterijus yra išskiriami skirtingi maisto medžiagų atpalaidavimo modeliai: parabolinis, linijinis ir „S“ formos. Dažniausiai kontroliuojamo veikimo trąšų maisto medžiagų atpalaidavimo modeliai per tam tikrą laikotarpį būna linijiniai arba „S“ formos.

Iš 3 paveiksle pateiktų maisto medžiagų atpalaidavimo kreivių matyti, kad kuo mažesnė temperatūra (15 °C), tuo maisto medžiagų atpalaidavimas trunka ilgiau, o kuo didesnė (35 °C) – trumpiau. Pavyzdžiui Meister® SS15 trąšos prie 15 °C temperatūros pasiekė virš 80 % po 270 dienų, esant 35 °C temperatūrai – po maždaug 50 dienų. Kontroliuojamo veikimo trąšų charakteringi bruožai gali būti ne tik atpalaiduotų maisto medžiagų kiekis, bet ir trukmė, skirtumas tarp N, P, K kiekių, temperatūros ir aplinkos poveikio [4].



3 pav. Temperatūros įtaka maisto medžiagų atpalaidavimo greičiui Meister® trąšoms [1, 4]

Linijinio tipo kreivė rodo, kad maisto medžiagos atpalaiduojamos iš karto, o „S“ formos kreivė, kad atpalaidavimas prasideda tik po tam tikro dienų skaičiaus. Trąšų, kurių maisto medžiagų atpalaidavimas vyksta pagal „S“ tipo kreivę tirpumo greitis yra lėtesnis nei linijinio tipo. Maisto medžiagų atpalaidavimas iš kontroliuojamo veikimo trąšų labiausiai priklauso nuo temperatūros ir polimerinės dangos drėgmės pralaidumo laipsnio, tačiau dirvožemio savybės,

tokios kaip pH, druskingumas, tekstūra, mikrobu veikla ir t. t., reikšmingos įtakos gali ir neturėti. Drėgmės pralaidumas per polimerinę plėvelę gali būti kontroliuojamas gamintojo, keičiant pačią dangos medžiagą arba dangos sluoksnio storį, tačiau dirvožemio temperatūra ir kitos savybės yra kintančios ir sunkiai reguliuojamos.

Visame pasaulyje žmonių pasirinkimus pirmiausia lemia kaina, o po to kokybė. Taigi ši taisyklė galioja ir trąšų rinkoje, kuo didesnė kontroliuojamo veikimo trąšų kaina, tuo mažiau jos naudojamos, ypač kai įprastos azoto trąšos gali atlikti tą pačią funkciją – suteikti maisto medžiagų augalams. Tačiau vis daugiau augintojų lėtai veikiančias trąšas renkasi dėl privalumų, kurie stebimi jas naudojant [1, 5, 7]:

- Sumažina maisto medžiagų nuostolius ir pagerina jų vartojimo efektyvumą.
- Sumažina toksiškumą, kuris gali atsirasti iš tirpių įprastų trąšų, dėl per didelės jonų koncentracijos. Per didelė jonų koncentracija augalams sukelia osmosinį stresą ir padaro specifinę žalą skirtingais augimo etapais.
- Sumažinus toksiškumą ir substratų druskų kiekį, iš esmės leidžiama naudoti didesnę trąšų kiekį ir sumažinti tręšimo dažnį, lyginant su įprastomis tirpiomis trąšomis. Šios priežastys sukelia didesnę patogumą naudoti trąšas, taip pat sutaupo darbo, laiko ir energijos sąnaudas. Tai didžiausias lėtai veikiančių ir kontroliuojamo veikimo trąšų privalumas.
- Dirvožemyje mikrobai mineralinį azotą gali suoksiduoti iki nitratų. Nitratai pasižymi dideliu tirpumu vandenyje, todėl azotas potencialiai gali būti išplaunamas ir sukelti paviršinio ir gruntinio vandens užterštumą. Kontroliuojamo veikimo trąšos sumažina maisto medžiagų nuostolius, ypač nitratinio pavidalo azoto išsiplovimą ir amoniakinio išgaravimą, o tai sumažina aplinkos taršos riziką.
- Taip pat prisideda prie atitinkamų dujų kiekio: azoto oksido (N_2O) ir azoto monoksido (NO) mažinimo aplinkoje. Nitrifikacijos ir denitrifikacijos proceso metu tik maža dalis amonio konvertuojamas į NO , N_2O , ir N_2 . Pagrindinė problema yra N_2O emisija, sukianti ozono sluoksnio mažėjimą, atmosferos „skyles“ ir globalinį atšilimą.
- Jos prisideda prie pažangių trąšų naudojimo programų ir naujoviškų ūkininkavimo sistemų.
- Lėtai veikiančios trąšos gali patenkinti augalų maisto medžiagų poreikį visą sezoną per vieną tręšimą, tai padeda sumažinti tręšimo išlaidas.

Išskiriami ir tokie LVT trūkumai [1, 5, 6, 7]:

- Dar nėra sukurto standartizuoto metodo, kuris patikimai nustatytų maisto medžiagų atpalaidavimo mechanizmą iš kontroliuojamo veikimo trąšų. Nėra koreliacijos tarp pateiktų laboratorijos duomenų, kurie yra prieinami kiekvienam vartotojui ir faktinių

duomenų, surinktų lauko sąlygomis. Tai yra didelis trūkumas, nes sunku gamintojams užtikrinti etiketėse nurodytų parodymų atitikmenį.

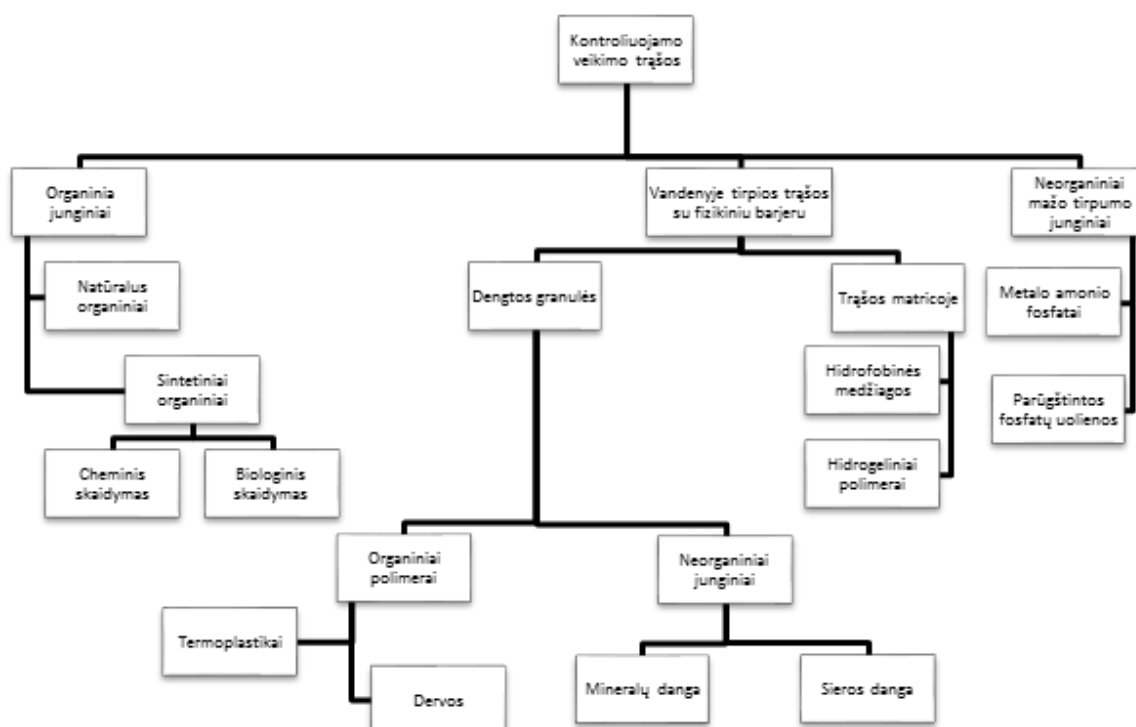
- Kalbant apie kai kuriuos cheminės reakcijos produktus, tokias kaip karbamido-formaldehido trąšas, maisto medžiagų atpalaidavimas gali būti per lėtas, jeigu jie yra pernelyg tankiai padengti.
- Siera dengtų kontroliuojamo veikimo trąšų pirminis maisto medžiagų atpalaidavimas gali būti pernelyg greitas, todėl velėna ir pasėliai gali patirti žalą, o galutinis – per lėtas. Be to, kai kurios granulės gali būti per storai padengtos siera, todėl maisto medžiagos negali būti atpalaiduotos reikalingu laikotarpiu.
- Dengtos trąšos gali padidinti dirvožemio rūgštingumą. Tai gali būti tuo atveju, kai karbamidas yra padengtas dideliu kiekiu sieros, nes tiek siera ir karbamidas prisideda prie dirvožemio rūgštingumo didinimo.
- Polimerais dengtos arba kapsuliuotos kontroliuojamo veikimo trąšos gali palikti nepageidaujamas liekanas bei sintetines medžiagas dirvoje.
- Gamybos sąnaudos dengtų trąšų yra vis dar žymiai didesnės, lyginant su įprastinių mineralinių trąšų gamybos sąnaudomis. Dėl šios sąlygos šios trąšos nėra plačiai naudojamos žemės ūkyje. Didesnės gamybos sąnaudos yra dėl šių priežasčių:
 - ✓ Sudėtingesni gamybos procesai reikalauja sudėtingesnės technikos.
 - ✓ Siekiama, kad granulės būtų padengtos tobula danga (nebūtų įtrūkimų, ne per storai ar per plonai padengta ir t. t.).
 - ✓ Dengiamų medžiagų kaina yra kelis kartus didesnė nei trąšoms naudojamos medžiagos.
 - ✓ Santykinai maži pajėgumai.
- Reikalingos didesnės sąnaudos kontroliuojamo veikimo trąšų rinkodarai ir didesnės pardavimų išlaidos.

Nors trūkumų yra nemažai, bet ir toliau stengiamasi tobulinti maisto medžiagų atpalaidavimo reguliavimą. Labai svarbu įvertinti, kad ir papildomos medžiagos, kurios yra naudojamos LVT gamyboje nebūtų toksiškos. Nes tuo pačiu mažinamos aplinkosaugos, ekologinės ir žmonių sveikatos problemos.

1.4 Kontroliuojamo veikimo trąšų klasifikacija, rūšys ir asortimentas

Skirtingoje literatūroje KVT yra klasifikuojamos įvairiais būdais. Išsami klasifikacija buvo sudaryta remiantis šių autorių: Shaviv, Trenkel, Liu ir Rose darbais, ir yra pavaizduota 4 paveiksle. Kontroliuojamo veikimo trąšas galima suskirstyti į tris pagrindines grupes [1, 13]:

- Organiniai junginiai, kurie toliau dar suskirstomi į natūralius organinius junginius (mėšlas, dumblas), sintetiniu būdu pagamintus ir mažo tirpumo junginius (kondensacijos produktai iš karbamido ir acetaldehido). Pastarieji junginiai dar grupuojami į biologiškai ir chemiškai skaidomus junginius.
- Vandenyje tirpios trąšos, kurių maisto medžiagų atpalaidavimą kontroliuoja fizikinis barjeras. Trąšos gali būti tablečių arba granulių formos, padengtos hidrofobiniais polimerais, arba kaip matrica, kuri riboja tirpstančios medžiagos išsiskyrimą. Matricos medžiaga gali būti hidrofobinės pvz. poliolefino, gumos ir t. t., arba gelio pagrindu kartais dar vadinamas hidrogeliniais polimerais. Padengtos trąšos gali būti toliau suskirstytos į organinėmis polimerais ir neorganinėmis medžiagomis dengtas trąšas.
- Neorganiniai mažo tirpumo junginiai. Trąšos, kuriuose yra metalo amonio fosfatai, pvz. $K_2NH_4PO_4$ ir $MgNH_4PO_4$, ir iš dalies parūgštintos fosfatų uolienos.



4 pav. Kontroliuojamo veikimo trąšų klasifikacija [13]

Kontroliuojamo veikimo trąšos arba dar kitaip dengtos/kapsuliuotos lėtai veikiančios trąšos yra įprastos tirpios trąšos su greitai įsisavinamomis maisto medžiagomis, kurios yra gaunamos po granuliavimo, priliavimo ar kristalizacijos padengiant apsaugine, vandenyje netirpia danga. Ši danga kontroliuoja vandens skverbimąsi, didina maisto medžiagų įsisavinimo laiką [1].

Pradžioje gaminant kontroliuojamo veikimo trąšas buvo tiriama kokios dengimo medžiagos yra tinkamiausios. Šiems tyrimams buvo naudojama daug sintetinių ir kondensacijos produktų polimerų, džiovinimo aliejų, vaško, bitumo. Taip pat įdomios ir tokios medžiagos, kurios laikui bėgant ištirpsta dirvoje (želatina, krakmolas, α -metilceliuliozė). Tačiau tik trijų kategorijų dengtos kontroliuojamo veikimo trąšos įgijo komercinę svarbą:

- su sieros danga;
- su sieros ir polimerų danga;
- su polimerinių medžiagų danga.

Kontroliuojamo veikimo trąšų pagrindui dažniausiai naudojamos tokios tirpios trąšos: karbamidas, kalio chloridas/ kalio sulfatas arba NP, NK, arba amonio nitratas, kuris yra NPK trąšų sudėtyje. Naudojami ir kiti antriniai ar sudėtiniai elementai (siera, natris, kalis) [10].

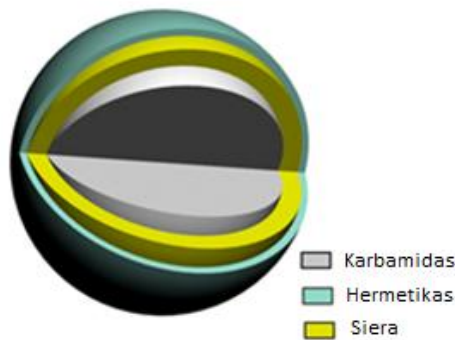
Karbamidas – visame pasaulyje populiariausia ir plačiausiai taikoma azoto trąša, dėl didelio azoto kiekio (46,6 %), mažos kainos bei plataus taikymo. Todėl jis daugiausiai naudojamas kontroliuojamo veikimo trąšoms gaminti. Taip pat karbamidas gerai tirpsta vandenyje ir reaguoja su kitais aldehidais, taip sumažindamas maisto medžiagų tirpumą. Rinkoje esančių LVT asortimentas pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Gaminamų lėtai veikiančių trąšų asortimentas [14]

Gamintojas	Trąšų pavadinimas	Lėtai veikiančių trąšų tipas	Dangos apibūdinimas	Trąšų markė
Agrium, Inc.	ESN	Polimeru padengtas karbamidas	Polimerinė danga yra lanksti ir mikro – plona.	ESN (44-0-0)
Agrium, Inc.	Polygon	Polimeru padengtas	Ultra – plona poliuretano danga.	Polygon NPK (20-6-13), Polygon (41-0-0)
Agrium, Inc.	Duration	Polimeru padengtas	Mikro – plona polimero membrana.	Duration (44-0-0), Duration (19-6-13)
Agrium, Inc.	XCU	Polimeru/siera padengtas karbamidas	Karbamidas pirma padengiamas polimeru ir tada siera bei vašku.	XCU (43-0-0)
Chisso-Asahi Fertilizer Co.	Nutricote	Derva padengtas	Dervinė danga su specialia chemine atpalaidavimo priemone.	Nutricote (28-0-0)
Chisso-Asahi Fertilizer Co.	Meister	Derva padengtas	Granuliuotas karbamidas padengtas organiniais polimerais, derva, ir priedais.	Meister (21-7-4), Meister (19-5-14)
Everris, Inc.	Osmocote	Derva padengtas	Alkidinės dangos pagrindas	Osmocote Classic (8-16-12), Osmocote Plus (16-9-12), Osmocote Pro (17-11-10+2MgO+TE)
Everris, Inc.	Poly-S	Siera/polimeru padengtas karbamidas	Karbamidas pirma padengiamas siera ir tada polimeru.	Poly-S (37-0-0)
Everris, Inc.	Agrocote	Siera/polimeru ir derva padengtas	100 % trąša padengta polimerų / sieros ir dervų dangomis.	Agrocote (39-0-0+11%S), Agrocote (0-0-42+14%S),
Haifa Group	Multicote	Derva padengtas	Vandenyje tirpios maisto medžiagos apipurkštos polimeriniais lukštais.	Multicote Agri 4 (34-0-7), Multicote Agri 6 (22-8-13) ir (34-0-7), Multicote Agri 8 (34-0-7)
J. R. Simplot	Florikote	Polimeru padengtas	Dvigubo sluoksnio technologija, lygi danga	Florikote (12-0-40), Florikote (19-6-13), Florikote (40-0-0)

Siera dengtas karbamidas

Siera dengtos karbamido granulės yra populiariausios tarp dengtų/kapsuliuotų lėtai veikiančių trąšų. Jų gamyba prasidėjo 1961 m. TVA įmonėje. Siera dengtas karbamidas yra gaminamas karbamido granules pašildant iki 60 – 80 °C temperatūros, tuomet besisukančiame būgne apipurškiant išlydyta siera (155 °C) [15]. Dangoje atsiradus poroms ir įtrūkimams, granulės yra užsandarinamos apipurškiant hermetikais, polietileno alyva arba mikrokristaliniu vašku (2 – 3 % nuo bendros masės). Galiausiai, specialiomis tepimo medžiagomis, kondicionieriais, kad sumažėtų produkto granulių sulipimas ir būtų geriau sandėliuojamos. Tokiu būdu pagamintos granulės vaizdas pateikiamas 5 paveiksle. Šiuose pagamintuose produktuose būna 30 – 42 % N ir 6 – 30 % S, bei įvairus hermetikai ir kondicionieriai [1].



5 pav. Siera dengtos karbamido granulės sluoksniai [16]

Siera dengto karbamido paklause laikui bėgant išaugo, dėl šių privalumų [10, 16]:

- didesnis azoto kiekis, kaip maisto medžiaga, pasisavinamas augalų;
- mažesnis azoto kiekis išplaunamas per dirvą į vandens telkinius;
- sumažina augalams nudegimo riziką dėl per didelės trąšų koncentracijos;
- karbamido greitesniam ištirpimui įtakos neturi dirvožemio mikrobo ir bakterijų veikla;
- siera yra kaip antrinė maisto medžiaga reikalinga augalams;
- siera, kaip dengimo medžiaga, yra palyginant pigi;
- sumažina augalų grybelio atsiradimą;
- šios trąšos maisto medžiagas atpalaiduoja iki 10 savaičių.

Azoto įsisavinimo greitis iš sieros dengto karbamido tiesiogiai priklauso nuo dangos storio ir jo kokybės. Jei danga yra su įtrūkimais, tai granulę paveikus vandeniu, maisto medžiagos greitai ištirpsta ir visos patenka į dirvožemį. Tačiau būna ir tokia danga, per kurią vanduo negali patekti į granules vidų.

Karbamidas padengtas siera ir organiniais polimerais

Netinkamas maisto medžiagų išsiskyrimas iš siera dengto karbamido, skatino kitos alternatyvos paieškas. Taip buvo pradėtos naudoti hibridinės dangos: siera kartu su plona polimero danga (termoplastikai arba dervos), kurių sudėtyje yra 38,5 – 42 % N, 11 – 15 % S ir mažiau kaip 2 % polimero dangos [1, 5]. Modifikuotas karbamidas, kuris padengtas siera ir organiniais polimerais, atpalaiduoja maisto medžiagas tuo pačiu būdu, kaip ir polimeru dengtos trąšos bei turi patobulintą atpalaidavimo elgesį palyginti tik su siera dengtomis trąšomis.

Polimerais dengtos kontroliuojamo veikimo trąšos

Tirpių trąšų padengimas įvairiomis polimerinėmis medžiagomis tai dar vienas būdas kontroliuoti maisto medžiagų atpalaidavimo greitį. Šios trąšos yra techniškai pažangiausios ir moderniausios iš visų kontroliuojamo veikimo trąšų, dėl savo ilgaamžiškumo ir efektingo maisto medžiagų atpalaidavimo pagal augalų poreikius [17]. Kitos kontroliuojamo veikimo trąšos dažniausiai atpalaiduoja tik azotą, o šios gali atpalaiduoti ir kitas maisto medžiagas (N, P, K ir mikroelementus).

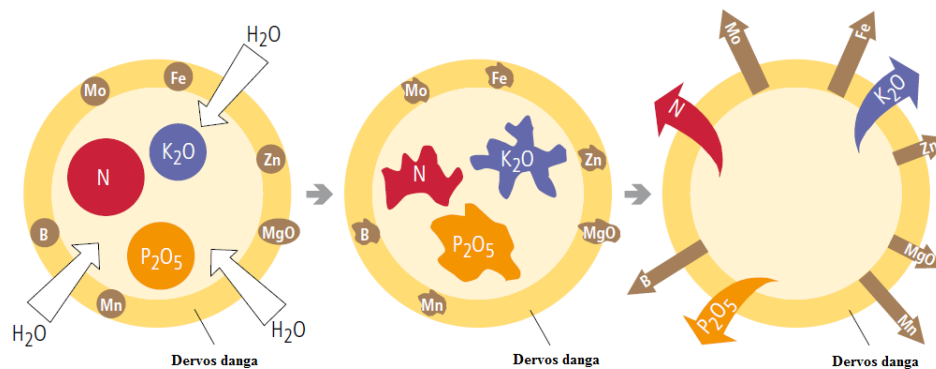
Polimerinės dangos gali būti: pusiau pralaidžios arba nepralaidžios membranos su mažomis poromis [1]. Maisto medžiagų atpalaidavimo trukmė per polimerinę dangą gali smarkiai skirtis. Siekiama, kad maisto medžiagų šaltinis išliktų kuo ilgiau, todėl maisto medžiagų atpalaidavimo greitis turi būti mažesnis. Gamintojai nurodo, kad maisto medžiagos gali būti atpalaiduotos per 7, 30, 70, 140 ar net 400 dienų (esant pastoviai 25 °C temperatūrai). Atpalaidavimo trukmė priklauso nuo dengimo medžiagos rūšies ir padengtų medžiagų santykio, jų fizikinių ir cheminių savybių, nuo gamintojo ir jo turimos technologijos bei svarbiausia nuo kainos [18].

Kontroliuojamo veikimo trąšų polimerinėms dangoms naudojami poliiolefinai [19], polietilenai [20], etileno vinilo acetatai [21], epoksi/poliesterio derva [22], karbamido formaldehido derva [23], poliuretanoi [24], chitozanas [25] ir krakmolas [26 – 28] bei kitos medžiagos. Taigi tam tikrus polimerus, kurie yra naudojami kaip trąšų danga, galime suskirstyti į grupes:

- termoreaktyvūs (sukietėjantys);
- termoplastikai;
- biologiškai skaidomi.

Termoreaktyvūs polimerai yra tokie polimerai, kurie kryžmiškai susijungia kietėjimo proceso metu ir sudaro negrižtamą cheminį ryšį [29]. Termoreaktyvūs polimerai yra uretano, epoksidinės, alkidinės, neprisotintos poliesterio, fenolio, karbamido, melamino dervos ir silicio derva [4]. Pagrindinės grupės yra alkidinio tipo ir poliuretano dervos. Poliuretano derva, kuri yra gaunama reaguojant poliizocianatui, pvz. di-izocianatui, su polioliais ant trąšų granuliu

paviršiaus [15]. Pirmoji komercinė kontroliuojamo veikimo trąša buvo dengta alkidinio tipo derva – kopolimeras diciklopentadieno su glicerolio esteriu, ir vadinama Osmocote [1, 18]. Paveikus Osmocote (žr. 6 pav.) granulę vandeniu, per dangos poras vanduo difunduoja į granules šerdį, ten lėtai tirpina maisto medžiagas. Granulės viduje didėja osmosinis slėgis ir danga pradeda plėstis, porėtumas didėti ir tai leidžia maisto medžiagoms pro poras patekti į dirvą. Maisto medžiagų atpalaidavimui įtakos turi dangos rūšys ir jos storis.



6 pav. Dengtųjų trąšų tirpimo schema [1]

Termoplastikai pakaitinus suminkštėja ir tampa labiau panašus į skystį, kietėjimo procesas yra visiškai grįžtamas, todėl jie gali būti perdirbami [29]. Termoplastikas, toks kaip polietilenas, yra ištirpinamas ir išpurškiamas ant granulės verdančio sluoksnio reaktoriuje. Termoplastikais dengtose trąšose maisto medžiagų atpalaidavimas reguliuojamas, keičiant polimerinės dangos cheminę sudėtį. Tai yra pasiekama, maišant mažos skvarbos polimerą – polietileną su didelės skvarbos polimeru – etileno vinilo acetatu [21]. Siekiant garantuoti ilgesnį maisto medžiagų atpalaidavimo laiką per polimerais dengtą produktą, tuo laikotarpiu turėtų nevykti dangos biologinis skaidymas, cheminių savybių kitimas ir neatsirasti mechaninių pažeidimų dangoje.

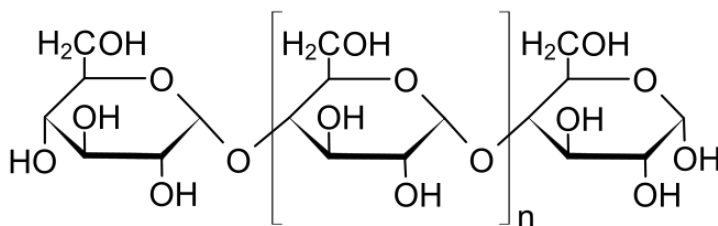
Polimerinėmis medžiagoms dengtas karbamidas turi nemažai privalumų. Šios medžiagos būna biologiškai atsparios mikroorganizmams, todėl maisto medžiagas išleidžia palaipsniui per ilgesnį laikotarpį. Taip pat savo sudėtyje gali turėti mikro ir makroelementų. Nepaisant privalumų, turi ir trūkumų. Padengimo procesas yra gana sudėtingas, naudojamas nemažas kiekis chemikalų, reikalingi organiniai tirpikliai, kad suformuotų dangos tirpalą, visas procesas yra labai brangus ir komerciškai mažai naudingas. Be to, kai kurios dengimo medžiagos iš termoreaktyvių polimerų ir termoplastikų patekusios į dirvožemį yra sunkiai suardomos ir gali būti net toksiškos, todėl jos gali per tam tikrą laiką kauptis bei tapti naujo tipo taršos šaltiniu. Dėl šių trūkumų, kaip dengimo medžiagos buvo pradėti tyrinėti ir naudoti atsinaujinantys bei biologiškai skaidomi gamtiniai polimerai.

Gamtiniai polimerai yra naudojami vietoje sintetinių (termoreaktyvių ir termoplastinių) polimerų, dėl šių priežasčių: jie yra nebrangūs, sumažina eroziją ir gerina dirvožemio nuotekas,

mažai toksiški bei biologiškai skaidomi [30, 31]. Taigi kontroliuojamo veikimo trąšos gali būti padengiamos įvairiais natūraliais polisacharidais: chitozanu, karagenu, pektinu, tamarindo sėklų polisacharidais, gelanu, guaro guma, krakmolu ir t. t., kartu su neorganiniais moliais (diatomitas). Visi šie gamtiniai polimerai turi skirtingas fizikines ir chemines savybes, nuo kurių priklauso maisto medžiagų išsiskyrimo trukmė ir greitis. Tarp parduodamų biologiškai skaidomų polimerų labiausiai populiarėjantys yra polihidroksialkanoatas, polilaktidas arba krakmolo pagrindo gauti polimerai [26]. Tarp visų šių medžiagų krakmolas yra įdomiausias. Jį augalai sintetina natūraliai, jis visiškai bioskalus, sugeba polimerizuotis po nedidelio apdorojimo. Šis junginys yra pigus, lengvai prieinamas ir gausiai randamas gamtoje. Kaip dengimo medžiaga jis gali būti naudojamas vienas, bet dažniausiai yra maišomas su kitais polimerais, norint išgauti geresnes savybes.

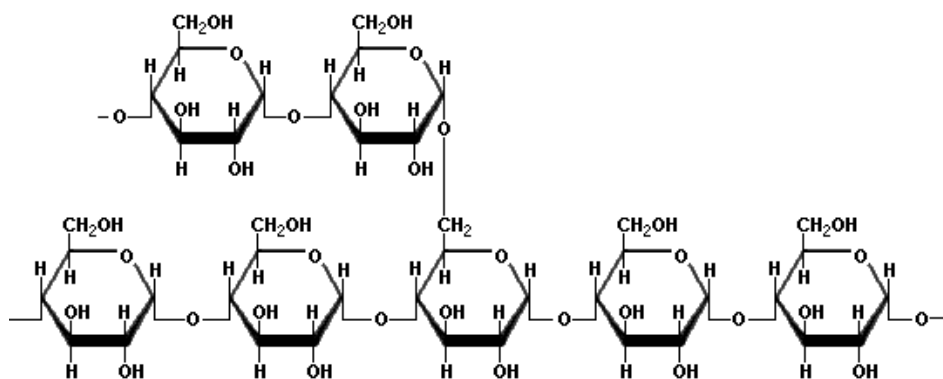
1.5 Gamtinis polimeras – krakmolas

Krakmolas yra vienas iš gausiausiai randamų angliavandenilių gamtoje. Krakmolo granulės būna sėklose, šaknyse, šakniagumbiuose, stiebuose ir lapuose. Yra du pagrindiniai krakmolo mišinį sudarantys polisacharidai: amilopektinas ir amilozės, jie turi bendrą cheminę formulę $(C_6H_{10}O_5)_n$. Amilozė yra linijinis polimeras, sudaryta iš monosacharido D- gliukozės molekulių, sujungtų α -(1→4)- glikozoidiniu ryšiu (žr. 7 pav.). Kartais amilozės grandinės gali būti susisukusios į spiralę. Vieną spiralės viją sudaro šešios monosacharido grandys, jos viduje, kurio skersmuo yra apie 0,5 nm, gali tilpti įvairios medžiagos: lipidai, riebalų rūgštys ar aukštesnieji alkoholiai. Bet dažniausiai tai būna vanduo, kuris sudaro 10 – 20 % amilozės masės [32].



7 pav. Amilozės struktūra [33]

Kita krakmolo sudedamoji dalis yra amilopektinas – tai šakotas polisacharidas (žr. 8 pav.). Jo struktūra yra tokia, kad gliukozės molekulės sujungtos α -(1,4)- ir α -(1,6)-glikozidiniais ryšiais. α -(1,4)-glikozidiniais ryšiais sujungtos gliukozės vienetai sudaro linijinę dalį, prie kurios atšakos jungiasi α -(1,6)-glikozidiniais ryšiais [32].



8 pav. Amilopektino struktūra [33]

Priklausomai nuo augalo, krakmolo kiekis jame paprastai būna tarp 10 iki 20 % amilozės ir nuo 80 iki 90 % amilopektino [34]. Šis santykis įtakos turi krakmolo granulės struktūrai, kleisterizacijos procesui, plėvelių gamybos procesui ar net pačią tekstūrai. Apytikslis kai kurių krakmolo rūšių amilozės ir amilopektino santykis nurodytas 2 lentelėje. Šį santykį galime patikrinti atlikus tyrimą su jodu tirpalu, nes jis amilozę nudažo mėlyna, o amilopektiną – violetine spalva [35].

2 lentelė. Apytikslis amilozės ir amilopektino santykis skirtingose krakmolo rūšyse [36]

<i>Krakmolo tipas</i>	<i>Amilozės kiekis, %</i>	<i>Amilopektino kiekis, %</i>
Dent kukurūzai	25	75
Vaškuoti kukurūzai	<1	>99
Tapijoka	17	83
Bulvė	20	80
Kviečiai	25	75
Ryžiai	19	81

Kadangi amilozės ir amilopektino molekulių struktūra yra skirtinga, jų savybės yra nevienodos. Šaltame vandenyje abi šios molekulės netirpsta, o karštame vandenyje elgiasi atvirkščiai: amilozė tirpsta, sudarydama skaidrų koloidinį tirpalą, o amilopektinas – tik išbrinksta (žr. 3 lentelė) [37]. Taigi kleisteris susidaro, šildant krakmolą su vandeniu, iš amilopektino. Galime daryti išvadą, kad kleisterizacijos procesas priklauso nuo krakmolo sudėties, nuo amilozės ir amilopektino santykio, fosforo ar kitų komponentų buvimo, taip pat nuo pradinio vandens kiekio krakmolo granulėje.

3 lentelė. Krakmolo tirpalo charakteristikos [33]

	<i>Klumpumas</i>	<i>Skaidrumas</i>	<i>Maišymo stiprumas</i>
Bulvės	Labai didelis	Skaidrus	Vidutiniškai žemas
Kukurūzai	Vidutinis	Nepermatomas	Vidutinis
Kviečiai	Vidutiniškai žemas	Drumstas	Vidutinis
Vaškuoti kukurūzai	Vidutiniškai aukštas	Skaidrus	Žemas

Skirtingų augalų ląstelėse krakmolos gali būti įvairaus dydžio, formos ir struktūros (žr. 4 lentelė). Granulių skersmuo paprastai svyruoja nuo nemažiau kaip 1 μm iki nedaugiau nei 100 μm , ir formos gali būti tvarkingos (pvz. rutulio formos, kiaušinio formos arba kampuotas) arba gana netvarkingos. Didžiausi krakmolo grūdėliai (5 – 100 μm) yra bulvėse, vidutinio dydžio (1 – 50 μm) – grūduose (rugiuose, kviečiuose, miežiuose) ir patys mažiausi (1 – 3 μm) ryžiuose.

4 lentelė. Skirtingų augalų krakmolo granulių apytikslis dydis ir formos [36]

<i>Savybės</i>	<i>Dent kukurūzai</i>	<i>Vaškuoti kukurūzai</i>	<i>Tapijoka</i>	<i>Bulvė</i>	<i>Kviečiai</i>	<i>Ryžiai</i>
Šaltinis	Grūdai	Grūdai	Šaknys	Šaknia- vaisiai	Grūdai	Grūdai
Diametras (μm)	5 – 30	5 – 30	4 – 35	5 – 100	5 – 30	1 – 3
Forma	Daugiakampis, apvalus	Daugiakampis, apvalus	Ovalus, nupjautas	Ovalus, rutulio pavidalo	Apvalus, lęšio formos	Daugiakampis, rutulio formos sudėties granulės

Kontroliuojamo veikimo trąšų gavimas naudojant bioskalias dangas yra didelis žingsnis ekologinės žemdirbystės link. Taigi, norint sukurti tokias trąšas, savo sudėtyje turinčias didelį kiekį azoto ir nekenksmingas aplinkai, galima kaip azoto šaltinį naudoti karbamidą, kuriame yra 46,6 % azoto, ir padengti jo granulių paviršių bioskalia krakmolo polimerine plėvele. Tokių dengtųjų trąšų kokybiniai rodikliai nedaug skirtųsi nuo įprastinių trąšų charakteristikų. Dėl dengimui naudojamų medžiagų šiek tiek sumažėtų bendras maisto medžiagų kiekis, tačiau privalumas būtų – galimybė gauti norimai prailginto, t. y. sumažinto tirpumo, trąšas, kurios kompensuotų šį maisto medžiagų koncentracijos sumažėjimą. Tikėtina, kad polimerine danga nepablogins ir kitų trąšų savybių: stiprio, susigulėjimo ir kt. Tokios trąšos kelia didelį vartotojų susidomėjimą. Tikėtina, kad šio produkto paklausa didės, nes tai gana efektyvi tradicinių trąšų alternatyva, dėl to, kad yra ekologiškesnė, taupomi išteklių bei darbo jėga.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS

2.1 Naudotos medžiagos

1. Krakmolas (LaChema, Čekija);
2. Bulvių krakmolas (Berexfood, Vokietija);
3. Kviečių krakmolas (Amilina, Lietuva);
4. Kollotex krakmolas 1250 (Avebe, Nyderlandai);
5. Amonio nitratas NH_4NO_3 (LaChema, Čekija);
6. Karbamidą $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Eurochemicals, Lietuva);
7. Kalio nitratas KNO_3 (Reachem, Slovakija);
8. Natrio nitritas NaNO_2 (Eurochemicals, Lietuva);
9. Išplautas smėlis;
10. Dirvožemio mišinys (UAB „Biohumus & Soil“, Rokiškis);
11. 1,0 N KCl tirpalas (Lachema, Čekija)
12. 0,1 N HCl (Lachema, Čekija);
13. 0,1 N NaOH (Lachema, Čekija);
14. 50 % glicerolio tirpalas (Reachem, Slovakija);
15. 0,1 M jodo tirpalas (Reachem, Slovakija);

2.2 Tyrimų metodikos

2.2.1 Krakmolo plėvelės gavimas

1 būdas: Ruošiamas 5 % krakmolo tirpalas, kuris maišomas maišykle (Bibby. Stuart Scientific stirrer 10, UK) 30 min, kol gaunamas kleisteris, palaikoma bent 80 °C temperatūra. Tirpalo spalva turi pasikeisti iš baltos į nepermatomą, taip nurodama proceso pabaiga. Plėvelės formavimo tirpalas pilamas į Petri lėkšteles ir džiovinamas krosnyje per naktį (apie 8 val) 40 – 50 °C temperatūroje. Toliau mėginiai džiovinami 120 °C temperatūroje 2 val. Eksperimento metu į Petri lėkšteles pilamas apskaičiuotas tirpalo kiekis, kad gauti plėvelių pastovų svorį ir storį [38].

2 būdas: Ruošiamas 5 % krakmolo tirpalas su 50 % glicerolio tirpalu, visas mišinys maišomas maišykle 30 min, kol gaunamas kleisteris, palaikoma bent 80 °C temperatūra. Tirpalo spalva turi pasikeisti iš baltos į nepermatomą, taip nurodama proceso pabaiga. Tirpalo mėginiai pilami į Petri lėkšteles ir džiovinami kambario temperatūroje 7 paras [39].

3 būdas: Ištirpinama 2,5 g krakmolo 25 ml distiliuotame vandenyje, įpilama 2 ml 50 % glicerolio ir 3 ml 0,1 N HCl. Visas mišinys maišomas maišykle ir šildomas glicerino vonioje

105 – 110 °C temperatūroje apie 15 min. Pasibaigus kleisterizacijos procesui į tirpalą įpilama 3 ml 0,1 N NaOH. Tada paruoštas mišinys išliejamas ant plastikinio lakšto (arba į Petri lėkštes) ir džiovinamas kambario temperatūroje 7 paras.

2.2.2 Savybių tyrimai

Plėvelių kokybės vertinimas

Gautų plėvelių kokybė buvo vertinama vizualiai, atrenkant vienodos spalvos, tolygias, neturinčias neištirpusių krakmolo dalelių, be įtrūkimų arba lūžių. Plėvelės storis buvo matuojamas naudojant mikrometrą (modelis TP25-II, SSRS). Galutinė vertė apskaičiuojama išvedant matematinį vidurkį iš 10 atsitiktinai parinktų plėvelės matavimo vietų [40].

Amilozės ir amilopektino molekulių nustatymas su jodu

Krakmolas sudarytas iš amilozės ir amilopektino. Ši amilozės ir amilopektino santykį (vyraujančią komponentą) galime nustatyti naudojant jodo tirpalu. Pagamintas krakmolo kleisteris įpilamas į mėgintuvėlius ir į kiekvieną yra įlašinamas lašelis jodo tirpalo. Taip pat ant išdžiūvusių plėvelių užlašinamas jodo tirpalas. Jodo tirpalas amilozę nudažo mėlyna, o amilopektiną – violetine spalva [34].

Plėvelių tirpimas (brinkimas) vandenyje ir druskų tirpaluose

Brinkimas – kieto kūno tūrio didėjimas, kai kūnas iš jį supančios aplinkos sugeria skystį arba garus. Laikant plėvelės vandens ir druskų tirpaluose siekiama įvertinti krakmolo plėvelių tirpimo (brinkimo) gebą (sugertą kiekį) nurodytomis sąlygomis.

Iš bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo pagamintų plėvelių iškerpama 1x1 cm plokštelės, kurių svoris būtų tarpusavyje panašus (m_1) ir panardinamos į 10 ml skirtingos koncentracijos įvairių druskų tirpalus (5, 10 % NH_4NO_3 ; 5, 10 % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 5, 10 % KNO_3) bei distiliuotą vandenį. Tyrimas yra vykdomas kambario temperatūroje (20 ± 1 °C). Vienodais laiko intervalais (kas 30 min) bandiniai buvo išimami iš tirpalų ir džiovinami ant filtrinio popieriaus, kad neliktų paviršinio vandens, laikomi apie 5 – 10 min. Tada pasveriami (m_2) svarstyklėmis (KERL PLJ), kurių tikslumas $\pm 0,001$ g ir apskaičiuojamas sugerto tirpalo kiekis Q (išreikštas kaip g tirpalo absorbuojamas gramui mėginio) pagal šią lygtį [28, 41]:

$$Q = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \quad (1)$$

čia: m_1 – plėvelės svoris prieš įmerkimą, g; m_2 – plėvelės svoris po įmerkimo, g; Q – sugerto tirpalo kiekis g/g.

pH nustatymas

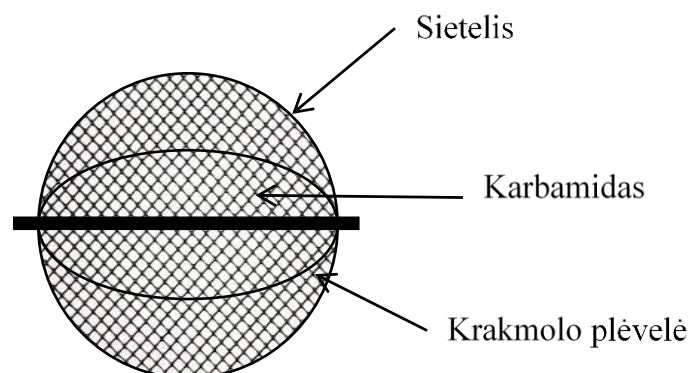
Druskų tirpalų pH buvo išmatuoti pH – metru (Hanna instruments. Microprocessor pH Meter pH211) su stiklo elektrodu, kurio matavimo tikslumas yra $\text{pH} \pm 0,01$.

Drėgmės sorbcijos tyrimas

Drėgmės sorbcija – tai medžiagos gebėjimas pritraukti iš oro esančią drėgmę ir ją sulaikyti. Drėgmės sorbcijos tyrimas atliekamas laikant paruoštus bandinius eksikatoriuose skirtingomis aplinkos sąlygomis: virš vandens ($\approx 95\%$) ir sotaus natrio nitrito (NaNO_2) tirpalo, kuris leidžia palaikyti santykinę oro drėgmę 66% [42]. Šiam tyrimui bandiniai buvo paruošti kaip karbamido, padengto polimero plėvele, granulės imitacija (žr. 9 pav.) Iš krakmolo plėvelės iškerpamas 6×12 cm lakštas, jis dedamas į sietelį taip, kad uždarius sietelį susidarytų kapsulė. Į vidų pasveriami 3 g karbamido. Į eksikatorius dedamos granulė imitacijos su krakmolo plėvelėmis, taip pat atskirai sudedamos tik plėvelės (tokios pat masės, kaip ir imitacijoje) bei karbamidas (3 g), kad galėtume atskirai įvertinti jų drėgmės sorbciją. Drėgmės sorbcija apskaičiuojama kaip bandinių masių skirtumas tarp pradinio bandinio ir bandinio tam tikro laiko momentu, ir išreiškiama procentais [43].

$$Q_{dr} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100, \% \quad (2)$$

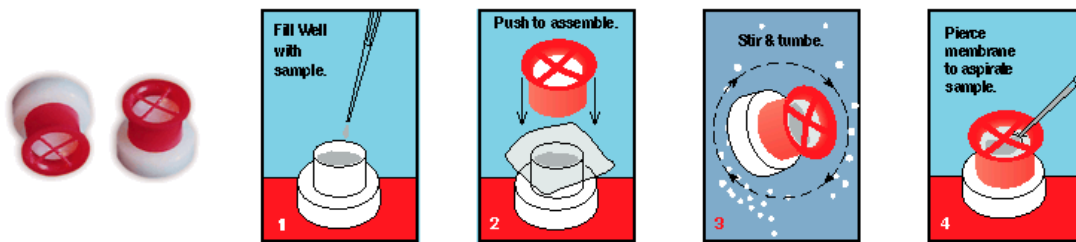
čia: m_1 – pradinis bandinio svoris, g ; m_2 – tam tikrais laiko momentais bandinio svoris, g;
Q – sugertos drėgmės kiekis, %.



9 pav. Karbamido, padengto polimero plėvele, granulės imitacija

Krakmolo plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas

Eksperimentas buvo atliekamas naudojant Mikro dializės kapsulė QuixSep[®] (žr. 10 pav.), kurios tūris 5 ml. QuixSep[®] dializatorius yra dviejų dalių kapsulė, kuri saugiai užfiksuoja mažą membranos gabalėlį laikymo vietoje [44].



10 pav. QuixSep® mikro dializės kapsulės naudojimo žingsniai: 1 – pripildyti kapsule tiriamąją medžiagą; 2 – uždėti plėvelę ir uždaryti dangtelį; 3 – įdėti į tirpalą ir maišyti; 4 – pradurti plėvelę ir paimti mėginį [44]

Atliekant tyrimą į tirpinimo kapsulės (tirpintuvo) vidų suberiama 4 g tiksliai pasverto sutrinto karbamido, ant viršaus uždedama paruošta krakmolo plėvelė ir prispaudžiama dangteliu. Tirpinimo kapsulė panardinama į žinomą vandens kiekį ir pastoviai, tam tikro laiko periodais maišoma. Kas 10 min refraktometru (UPΦ – 22) matuojamas gautojo tirpalo lūžio rodiklis. Naudojantis sudaryta karbamido koncentracijos – lūžio rodiklio grafine priklausomybe, nustatoma karbamido koncentracija gautame tirpale.

Plėvelių biologinis skaidymas

Biologiškai skalūs polimerai yra suardomi biologiškai aktyvioje aplinkoje, degradacija vyksta dėl mikroorganizmų fermentinių veiksmų, tokių kaip bakterijų, grybelių, dumblių. Polimerų biologinis skilimas priklauso nuo žaliavų, cheminės sudėties ir galutinio produkto struktūros, taip pat nuo aplinkos [45].

Plėvelių biologinio skaidymo tyrimas buvo atliekamas dirvožemyje ir smėlyje. Prieš tyrimą dirvožemis ir smėlis išdžiovinamas. Plėvelių tyrimas dirvožemyje: į plastikines dėžutes pasveriami 60 g durpių ir užpilama 40 ml vandens. Plėvelių tyrimas smėlyje: į plastikines dėžutes pasveriami 90 g smėlio ir užpilama 10 ml vandens. Plėvelės sukarpomos panašaus dydžio ir svorio, gabaliukai dedami tarp dviejų agro plėvelės audinių tam, kad būtų lengviau atskirti suardytą plėvelę nuo aplinkos, ir užpilamos dirvožemiu arba smėliu. Dėžutės sudedamos į kartoninę dėžę ir laikomos kambario temperatūroje. Eksperimento trukmė 31 – 32 paros, mėginiai imami tam tikrais laiko intervalais. Registruojami plėvelių svorio netekimo duomenys ir atliekamas bandinių suirimo įvertinimas vizualiai bei naudojant instrumentinius metodus (optinė mikroskopija, infraraudonoji spinduliuotė) [41, 46].

pH nustatymas

Pasveriami 10 g tiriamosios medžiagos: smėlio bei durpės ir užpilama 50 ml 1,0 N KCl. Mišinys maišomas apie 1 val ir tada matuojamas pH metru (Knick. pH-Meter 766 Calimatic), kurio matavimo tikslumas yra $pH \pm 0,01$ [47].

Drėgmės nustatymas

Drėgmės kiekis durpėse ir smėlyje buvo nustatomas drėgnomačiu (KERN MLS), kurio tikslumas 0,001 %.

Optinio mikroskopo nuotraukos

Optinis (šviesos) mikroskopas – tai prietaisas, kuris naudodamas regimosios šviesos šaltinį ir lęšių sistemą, padidina visą tiriamąjį objektą arba tam tikras nagrinėjamo bandinio sritis [48]. Mikroskopu galime nustatyti mažų objektų forma, matmenys ir cheminė sandarą. Plėvelių, prieš ir po biologinio skaidymo smėlyje ir dirvožemyje, paviršiaus morfologijai ištirti naudojamas optinis mikroskopas (Leica DM500), padidinama 200 kartų.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) yra neardomasis instrumentinis tyrimo metodas, cheminiams junginiams bei kiekybinei junginių analizei, monokristalų ir polikristalinių medžiagų kristalų gardelės struktūrai ir jos defektams, kristalitų dydžiui nustatyti Difrakcinėje analizėje paprastai naudojama spinduliuotė, kurios elektromagnetinės bangos ilgis $\lambda = 0,07 \dots 0,23$ nm. Ji yra artima atstumams tarp atomų medžiagoje ir pačių atomų dydžiams. Taigi ši analizė remiasi difrakcija ir konstruktyvia bei destruktuvia interferencija [49].

Rentgeno difrakcinė analizė atlikta D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe) aparatu. Naudota $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė su Ni filtru, detektoriaus judėjimo žingsnis $0,02^\circ$. Anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA [50].

Mechaninės savybės

Mechaninių savybių tyrimas leidžia aprašyti polimero fizikines savybes: stiprumą ir pailgėjimą, standumą (tamprumo modulis), trapumą bei kietumą. Šių savybių žinojimas leidžia pasirinkti naudingą ir labiausiai pritaikomą polimerą pramonėje. Šiuo eksperimentu paprastai nustatomos dvi svarbios charakteristikos: tempiamasis stipris prieš nutraukimą ir ištįsa trūkio metu [51]. Tyrimas buvo atliekamas prietaisu Zwick/Roell BDO-FB0.5TS (Zwick GmbH & Co, Ulm, Germany).

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Infraraudonosios spinduliuotės (IR) ir polimerinės medžiagos sąlyčio metu kai kurių dažnių bangos sugeriamos, o kitos praleidžiamos. Sugeriant spinduliuotę, ryšiai ima virpėti, ir tų virpesių visuma yra IR spektras. Šios spinduliuotės bangos ilgiai labiausiai priklauso nuo tiriamosios medžiagos struktūros, todėl IR metodu galime nustatyti nežinomų junginių struktūrą arba tirti jos pokyčius vykstant cheminėms reakcijoms [52, 53]. Junginių IR spektrai užrašyti Perkin Elmer FT – IR spektrofotometru. Banginė skalė v sugraduota cm^{-1} . Bandinio plėvelės gabalėlis įdedamas į bandinio laikiklio vietą.

3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Plėvelių gavimas

Dažniausiai krakmolas yra apibūdinamas kaip sausi, minkšti, baltos spalvos milteliai. Jis yra netirpus šaltame vandenyje ir alkoholyje. Kai krakmolo granulės vandenyje palaipsniui yra šildomos, jos pradeda absorbuoti vandenį. Granulės viduje susikaupęs vanduo padidina jas, kol pagaliau praranda savo struktūrinę formą. Dėl to sumažėja tirpalo drumstumas, bet padidėja klampumas ir galiausiai susiformuoja pasta arba kleisteris. Šis procesas vadinamas krakmolo kleisterizacija [36]. Gavus kleisterį jis toliau paliekamas džiovinti ir taip gaunamos krakmolo plėvelės.

Krakmolo plėvelės ruoštos naudojant švarų „LaChema“ įmonės krakmolą pagal tris skirtingas receptūras. Pagal 1 būdą iš krakmolo ir vandens pagamintas kleisteris (apskaičiuotas jo kiekis) yra pilamas į Petri lėkštelės, siekiant gauti vienodus bandinius. Bandiniai džiovinami krosnyje per naktį (apie 8 val.) 40 – 50 °C temperatūroje, o po to dar 120 °C temperatūroje 2 val. Gauti duomenys pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos

Nr.	Krakmolo kleisterio kiekis, g	Išdžiūvusios krakmolo plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
1	49,125	2,762	94,38
2	56,591	3,670	93,51
3	48,054	2,773	94,23
4	51,364	2,956	94,24
5	53,915	4,102	92,39
6	48,670	2,887	94,07
7	51,609	3,047	94,10
8	53,498	3,193	94,03
9	51,179	3,311	93,53
Vid.	51,556	3,189	93,83

Pagamintos plėvelės džiovinant sutrūkinėjo, bet iš dalies išlaikė Petri lėkštelės formą – apvalią. Tačiau jos buvo kietos, neplastiškos, pasižymėjo dideliu trapumu.

Todėl toliau plėvelės buvo gaminamos į kleisterį pridedant glicerolio (pagal 2 būdą). Sveriamą 5 g krakmolo ir užpilama 100 ml distiliuoto vandens ir į mišinį pridedamas skirtingas glicerolio kiekis: a) 15 ml ir b) 20 ml. Bandiniai džiovinami kambario temperatūroje 7 dienas. Gauti duomenys pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens – glicerolio pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos

Nr.	Krakmolo kleisterio kiekis, g	Išdžiūvusios krakmolo plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
a)	19,096	2,649	86,13
	21,086	2,953	86,00
	20,033	2,838	85,83
Vid.	20,072	2,813	85,99
b)	37,589	9,779	68,66
	32,811	8,898	72,88
	32,366	7,164	81,38
Vid.	34,255	8,614	74,91

Džiovinimo metu visos pagamintos plėvelės suskilinėjo. Atkreipiant dėmesį į išgaravusį drėgmės kiekį, tai plėvelėse, kur gaminimo metu buvo įpiltas didesnis glicerolio kiekis, išgaravusios drėgmės kiekis yra mažesnis – vidutiniškai apie 75 %. O plėvelėse, kur glicerolio kiekis mažesnis, išgaravusios drėgmės kiekis yra didesnis – vidutiniškai apie 86 %.

Tęsiant tyrimą plėvelės buvo gaminamos (pagal 3 būdą) keičiant krakmolo, glicerolio ir vandens kiekį, taip pat parūgštinimui naudojama HCl, o neutralizavimui NaOH. Plėvelių bandinių paruošimui naudojami komponentai ir jų kiekiai pateikiami 7 lentelėje.

7 lentelė. Plėvelių paruošimo komponentai

1 bandymas	2 bandymas	3 bandymas	4 bandymas	5 bandymas
10 g krakmolo	10 g krakmolo	10 g krakmolo	20 g krakmolo	20 g krakmolo
10 ml glicerolio	15 ml glicerolio	20 ml glicerolio	10 ml glicerolio	15 ml glicerolio
12 ml 0,1N HCl	12 ml 0,1N HCl	12 ml 0,1N HCl	12 ml 0,1N HCl	12 ml 0,1N HCl
12 ml 0,1 N NaOH	12 ml 0,1 N NaOH	12 ml 0,1 N NaOH	12 ml 0,1 N NaOH	12 ml 0,1 N NaOH
100 ml dist. H ₂ O	90 ml dist. H ₂ O	80 ml dist. H ₂ O	100 ml dist. H ₂ O	90 ml dist. H ₂ O

Krakmolas yra sudarytas iš ilgų gliukozės molekulių grandinių, kurios tarpusavyje yra sujungtos [37]. Kaip jau buvo minėta jį sudaro du polisacharidai: amilozė, kurios grandinės yra linijinės ir amilopektino, kurio grandinės šakotos. Kaitinant krakmolą karštame vandenyje gauname kleisterį ir jį džiovinant iš vandeninio tirpalo jis suformuoja plėvelę dėl vandenilinio ryšio tarp grandinių. Tačiau labai didelis amilopektino kiekis trukdo plėvelės formavimuisi, todėl į tirpalą yra pridedama druskos rūgštis, kuri skaido amilopektiną ir taip paruošiamas plėvelės

formavimui tinkamesnis mišinys [54]. Nors susidaro gera plėvelė, bet ji pasižymi dideliu trapumu.

Pridedant į kleisterį glicerolio yra pastebimas pokytis plėvelėse – jos žymiai plastiškesnės. Glicerolis – tai organinis junginys, dėl savo higroskopinių savybių sugeria vandenį. Krakmolo grandinėje vandens ryšiai susijungia su gliceroliu ir stabdo kristalinių sričių susidarymą, taip sumažinamas trapumas ir dėl to plėvelės labiau plastiškesnės. Taigi glicerolis veikia kaip plastifikatorius. NaOH yra pridedama, kad neutralizuotų kleisterio tirpalą [54]. Gauti eksperimento duomenys pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė. Iš „LaChema“ krakmolo – vandens – glicerolio bei parūgštinimui naudojamo HCl, o neutralizavimui NaOH pagamintų plėvelių paruošimo sąlygos

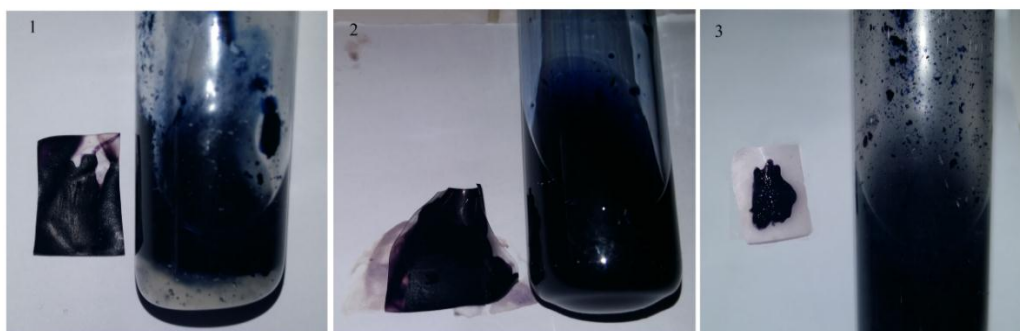
Nr.	Krakmolo kleisterio kiekis, g	Išdžiūvusios krakmolo plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
1 bandymas	42,232	4,739	88,78
	45,448	5,105	88,77
	50,79	5,728	88,72
2 bandymas	38,688	5,605	85,51
	48,698	7,038	85,55
	42,305	6,141	85,48
3 bandymas	53,313	9,158	82,82
	44,54	7,62	82,89
	29,83	5,188	82,61
4 bandymas	40,781	7,657	81,22
	37,222	6,966	81,29
	36,256	6,767	81,34
5 bandymas	36,009	6,873	80,91
	38,686	7,475	80,68
	45,177	8,812	80,49

Šios pagamintos plėvelės buvo džiovinamos kambario temperatūroje apie 7 paras. Visų atliktų bandymų plėvelės sutrūkinėjo. 1 bandymo plėvelės neišdžiūvo, atsirado pelėsis, nes jose naudotas per didelis vandens kiekis. 5 bandymo tirpalas susigumuliavo, nes naudotas per didelis kiekis krakmolo ir per mažas kiekis vandens. Taip pat gumulėlių buvo plėvelėse ir jos buvo storesnės.

Atlikus plėvelių gavimo skirtingais būdais tyrimus nustatyta, kad gaminant šiuo būdu, kai naudojami HCl, NaOH bei glicerolis, plėvelės buvo plastiškos ir gana tvirtos. Taigi geriausia naudoti 3 gamybos būdo sąlygas. Buvo atlikta nemažai bandymų keičiant krakmolo, glicerolio ir vandens kiekius tirpale, taip pat buvo mėginta plėveles džiovinti džiovinimo spintoje esant 40 °C temperatūros. Tačiau visi bandymai pasibaigdavo taip pat – plėvelės suskilinėdavo. Tad akivaizdu, kad naudotas „LaChemos“ krakmolas yra netinkamas gaminti plėvelėms. Toliau tęsiant eksperimentą buvo ieškota kitos rūšies krakmolo ir pasirinkta trijų rūšių krakmolas: **bulvių, kviečių ir Kollotex**.

Gaminant plėveles pastebėta, kad bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo koloidiniai tirpalai buvo labai skirtingi. Bulvių krakmolo kleisteris buvo labai klampus, tad buvo sudėtingiau maišyti, kad nesusidarytų gumulėliai. Klampumui įtakos galėjo turėti, kad bulvių krakmole yra didesnis amilopektino kiekis (80 %) nei amilozės (20 %) (žr. 2 lentelė). Kviečių krakmolo koloidinis tirpalas buvo mažiau klampus, tačiau jis pasižymėjo didesniu drumstumu. Kollotex krakmolo tirpalas buvo skaidresnis už kitus ir gana skystas, tad galime teigti, kad šiame krakmole yra šiek tiek didesnis amilozės kiekis nei bulvių ar kviečių krakmole.

Amilozę ir amilopektiną galima patikrinti su jodo tirpalu. Jis amilozę nudažo mėlyna spalva, o amilopektiną violetine spalva. Pagamintus bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo kleisterius įpilame į mėgintuvėlius ir įlašinus jodo tirpalo, visi tirpalai nusidažė mėlyna spalva (žr. 11 pav.). Amilozė karštame vandenyje tirpsta, todėl ir tirpalai nusidažė mėlyna spalva. Tačiau užlašinus jodo ant jau išdžiovintų plėvelių, jos nusidažė violetine spalva. Tad galime daryti išvadą, kad plėvelėse yra didesnis amilopektino kiekis nei amilozės [55].



11 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo kleisterių bei plėvelių reakcijos su jodu: 1- bulvių krakmolas, 2 – Kollotex krakmolas, 3 – kviečių krakmolas

Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo pagamintos plėvelės buvo liejamos ant plastikinių permatomų lakštų išlyginant 400 ir 200 mm formavimo strypais (žr. 12 pav.). Po savaitės džiovinimo kambario temperatūroje gautos plėvelės nesuskilo ant lakštų. Atradus tinkamą būdą bei medžiagas plėvelėms gaminti, plėvelės buvo gaminamos kleisterį pilant į Petri lėkštes,

gauti rezultatai pateikti 9 lentelėje. Tokios pagamintos plėvelės toliau naudojamos savybių tyrimams.



Spirally Wound

BAR No.	WIRE DIAMETER		WET FILM DEPOSIT	
	Inch	mm	Inch	μM
150	0.010	0.25	0.006	150
200	0.014	0.36	0.008	200
300	0.020	0.51	0.012	300
400	0.030	0.76	0.016	400
500	0.040	1.00	0.020	500

12 pav. Formavimo strypų charakteristika [56]

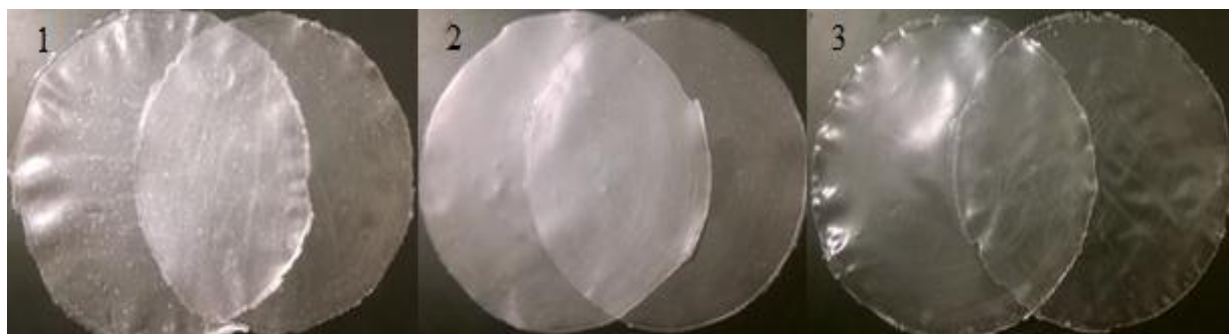
9 lentelė. Plėvelių, paruoštų iš skirtingų rūšių krakmolo, paruošimo sąlygos

	Krakmolo kleisterio kiekis, g	Išdžiūvusios krakmolo plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
Bulvių krakmolas	10,571	1,098	89,61
	11,41	1,138	90,03
	11,883	1,178	90,09
	11,236	1,129	89,95
	12,636	1,258	90,04
Vidurkis	11,5472	1,1602	89,94
Kviečių krakmolas	12,772	1,394	89,09
	13,115	1,383	89,45
	13,462	1,357	89,92
	11,088	1,092	90,15
	12,99	1,259	90,31
Vidurkis	12,6854	1,297	89,78
Kollotex krakmolas	12,993	1,248	90,39
	13,343	1,312	90,17
	13,445	1,31	90,26
	13,279	1,278	90,38
	11,262	1,126	90,00
Vidurkis	12,8644	1,255	90,24

Atlikus plėvelių gavimo skirtingais būdais rezultatų analizę buvo išsirinktas pats geriausias ir nesudėtingas procesas. Taip pat pasirinktos skirtingos krakmolo rūšys tinkančios plėvelių gamybai. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelės buvo vientisos, plastiškos ir nepasižymėjo trapumu. Tęsiant eksperimentą buvo siekiama ištirti jų savybes bei įvertinti jų gebėjimą sulėtinti trąšų tirpumo procesą.

3.2 Savybių tyrimai

Krakmolo plėvelių savybių tyrimams buvo atrenkamos tik kokybiškos, vientisos, vienodos spalvos, skaidrumo, be susidariusių krakmolo gumulėlių plėvelės. Vertinimas atliktas vizualiai. Įvertinant skaidrumą nustatyta, kad Kollotex krakmolo plėvelės skaidriausios iš gamintųjų rūšių plėvelių, o kviečių krakmolo plėvelės yra nepermatomos (žr. 13 pav.). Taip pat Kollotex krakmolo plėvelės yra slidesnės, labiau panašios į polietileno plėveles. Bulvių krakmolo plėvelės yra skaidrios bei plastiškiausios.



13 pav. Pagamintos plėvelės iš: 1 – bulvių krakmolo, 2 – kviečių krakmolo, 3 – Kollotex krakmolo

Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių storiui išmatuoti buvo paimta kiekvienos rūšies po trys plėvelės, tada jų skirtingose vietose (10 matavimų) išmatuotas storis mikrometru. Gauti rezultatai pateikti 10 lentelėje.

Visų plėvelių bandinius buvo stengiamasi gaminti vienodo svorio (1 – 1,4 g), tačiau kiekvienos rūšies krakmolo plėvelių storiai skiriasi. Bulvių krakmolo plėvelės yra storiausios – tirtų plėvelių vidutinis storis apie 135 μm , kviečių krakmolo šiek tiek plonesnės – apie 125 μm , o Kollotex krakmolo – apie 122 μm . Tam įtakos gali turėti krakmolo granulių dydžiai, nes bulvių krakmolo granulės yra didžiausios iš visų (žr. 4 lentelė).

10 lentelė. Bulvių, kviečių, Kollotex krakmolo plėvelių storiai išmatuoti mikrometru

Nr	BULVIŲ KRAKMOLAS			KVIEČIŲ KRAKMOLAS			KOLLOTEX KRAKMOLAS		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Storis, μm			Storis, μm			Storis, μm		
1	123	136	99	138	150	94	127	115	99
2	171	112	101	132	156	85	154	112	168
3	191	100	102	121	143	115	157	135	115
4	126	107	98	118	118	134	152	93	118
5	152	125	127	112	117	103	115	106	113
6	159	119	165	133	105	115	134	112	125
7	131	136	145	142	134	124	112	123	135
8	138	130	148	155	141	94	125	129	123
9	169	118	163	110	135	120	110	125	91
10	162	127	162	148	140	117	130	116	113
Vid.	152,2	121	131	130,9	133,9	110,1	131,6	116,6	120

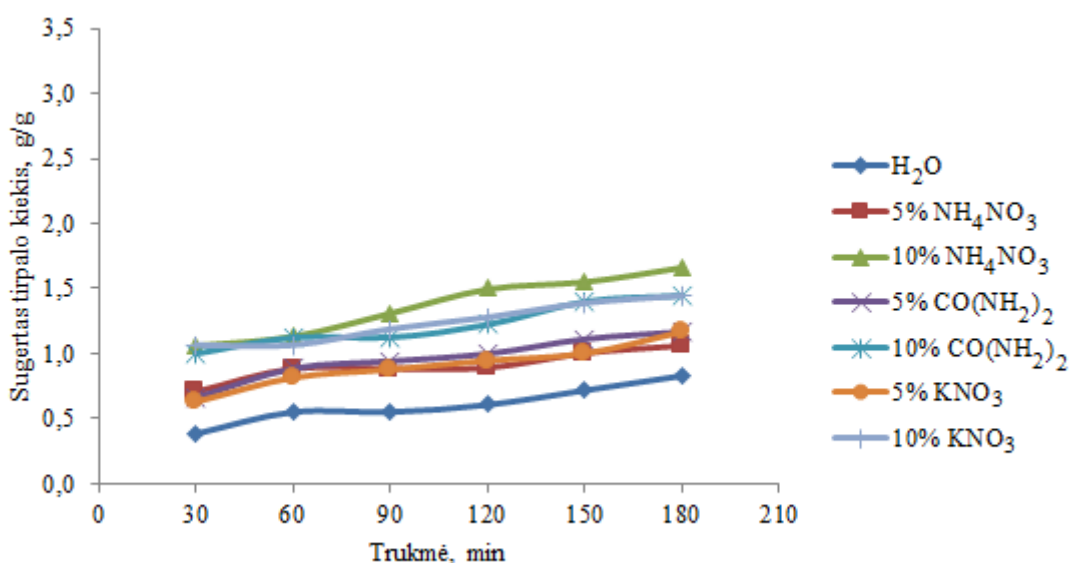
Plėvelių tirpimas (brinkimas) vandenyje ir druskų tirpaluose

Buvo tirtas plėvelių tirpimas (brinkimas) skirtinguose tirpaluose. Tyrimui naudoti 1x1 cm gabaliukai, kurie pasverti $\pm 0,1$ mg tikslumu ir pamerkami į vandenį bei skirtingų koncentracijų druskų tirpalus. Plėvelės prieš ištirpdamos pirmiausia brinksta, todėl siekiama detaliau įvertinti kaip skirtingos rūšies krakmolo plėvelės elgiasi druskų, kurios dažniausiai yra naudojamos kaip azoto trąšos, tirpaluose. Šio tyrimo metu buvo nustatyti skirtingų druskų įvairių koncentracijų tirpalų pH. Duomenys pateikiami 11 lentelėje.

11 lentelė. Druskų (azoto trąšų tirpalų) pH priklausomybė nuo koncentracijos

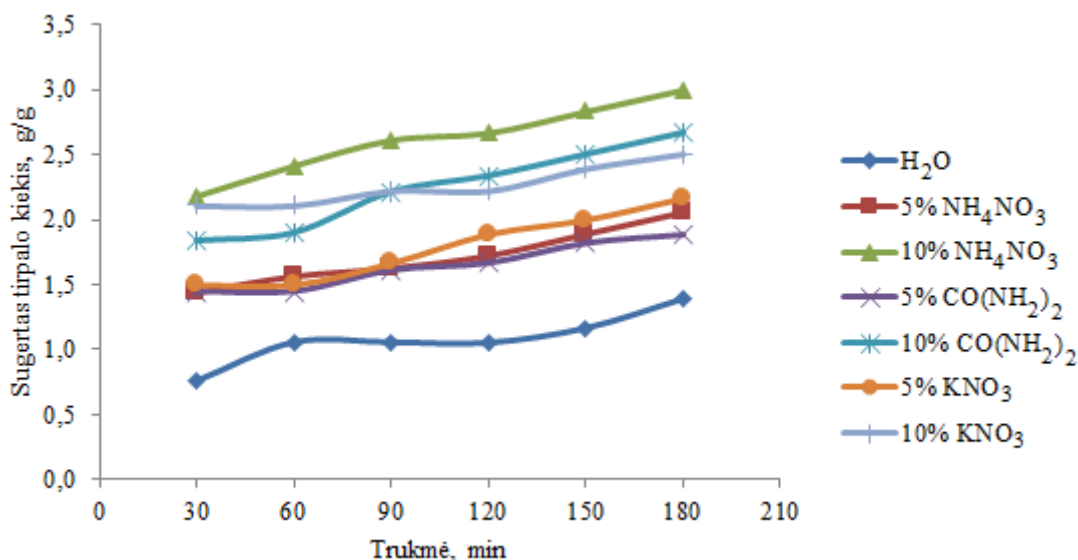
Druska	Koncentracija, %	pH
NH ₄ NO ₃	5	5,1
	10	5,4
CO(NH ₂) ₂	5	6,55
	10	8,00
KNO ₃	5	7,15
	10	6,15

Buvo palaikomos vienodos tyrimo sąlygos, bet 14 paveiksle matome, kad bulvių krakmolo plėvelė elgėsi skirtingai kiekviename tirpale. Tyrimas buvo atliekamas 3 val. kas pusė valandos nustatomas bandinių masės pokytis. Tyrimo rezultatų duomenys pateikti priede 1 lentelėje. Visuose tirpaluose laikui bėgant plėvelė sugėrė vis didesnę kiekį tirpalo. Buvo pastebėta, kad bulvių krakmolo plėvelės kreivių priklausomybės pasiskirsto lyg į tam tikrus blokus: skirtingose 10 % koncentracijos tirpaluose sugertas kiekis yra panašus, panaši tendencija matyti ir 5 % tirpaluose. Mažiausiai bulvių krakmolo plėvelė brinko vandenyje, o daugiausiai – didesnės koncentracijos tirpaluose – 10 % NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ir KNO_3 , Didžiausias brinkimas (sugertas drėgmės kiekis) stebimas 10 % NH_4NO_3 tirpale.



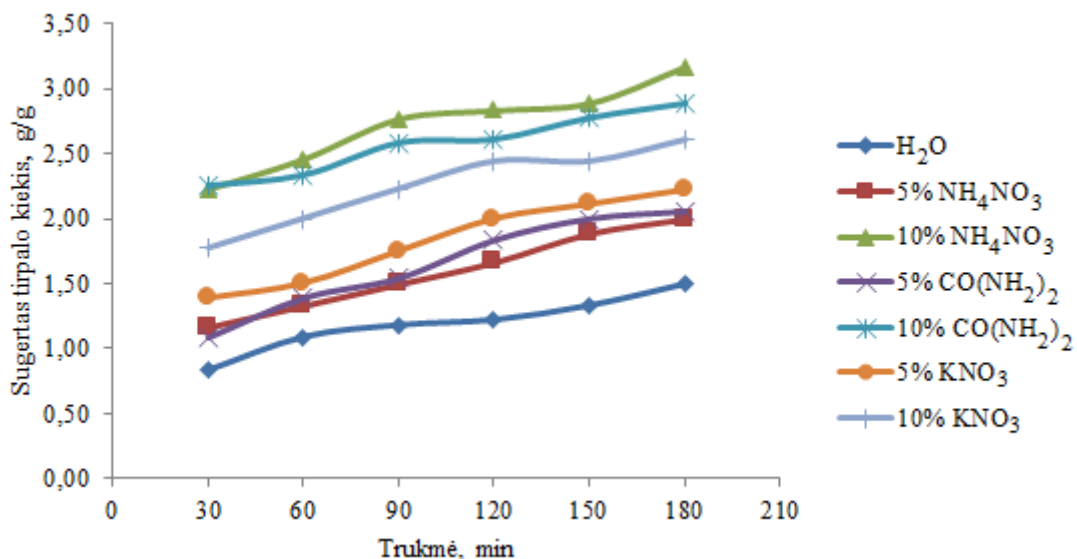
14 pav. Bulvių krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo trukmės vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose

Kviečių krakmolo plėvelės tyrimo rezultatų duomenys pateikti priede 2 lentelėje. Iš 15 paveiksle pateiktų grafinių priklausomybių matome, kad galioja ta pati tendencija kaip ir bulvių plėvelės tyrime – laikui bėgant plėvelės sugertas tirpalo kiekis didėja. Taip pat kaip ir bulvių krakmolo atveju, kviečių krakmolo plėvelės mažiausias masės prieaugis stebimas vandenyje, didžiausias – 10 % NH_4NO_3 tirpale.



15 pav. Kviečių krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo trukmės vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose

Kollotex krakmolo plėvelės tyrimo rezultatų duomenys pateikti priede 3 lentelėje, tyrime galioja ta pati tendencija kaip ir kitose – laikui bėgant plėvelės sugertas tirpalo kiekis didėja. Iš 16 paveikslo priklausomybių matome, kad didžiausias masės prieaugis stebimas 10 % tirpaluose, iš jų didžiausias NH₄NO₃ tirpale, vidutinis – 5 % tirpaluose ir mažiausias vandenyje. Tačiau tarp vandens ir druskų tirpalų kreivių priklausomybių didelio atotrūkio nėra kaip kitose plėvelės tyrimuose.



16 pav. Kollotex krakmolo plėvelės sugerto kiekio priklausomybė nuo laiko vandenyje ir skirtingos koncentracijos druskų tirpaluose

Lyginant bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių sugertus vandens kiekius per 3 val. – bulvių krakmolo absorbuotas kiekis padidėjo nuo 0,39 g/g iki 0,83 g/g, kviečių krakmolo nuo 0,76 g/g iki 1,39 g/g, o Kollotex krakmolo – 0,83 g/g iki 1,50 g/g. Tad matome, kad vandenį

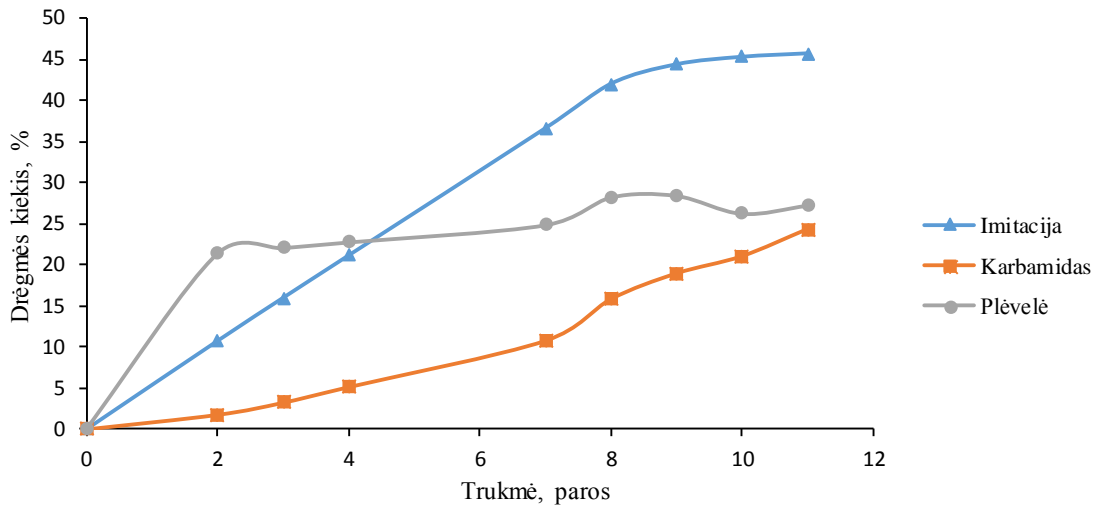
mažiausiai sugėrė bulvių krakmolo plėvelė, o daugiausiai Kolotex krakmolo plėvelė. Taip pat buvo palyginti šių plėvelių masės priaugių pokyčiai 10 % NH_4NO_3 tirpaluose po 3 val. Visos plėvelės šiame tirpale pasiekia didžiausią brinkimą – bulvių krakmolo sugertas kiekis padidėjo nuo 1,06 g/g iki 1,67 g/g, kviečių krakmolo nuo 2,18 g/g iki 3,00 g/g, o Kollotex krakmolo – 2,23 g/g iki 3,17 g/g. Matome tą pačią tendenciją – bulvių krakmolo plėvelės sugėrė mažiau amonio nitrato tirpalo negu kviečių ar Kollotex krakmolo plėvelės. Bulvių krakmolo plėvelės pasižymi mažesnėmis savybėmis sugerti vandenį ir skirtingos koncentracijos druskų tirpalus, didžiausiomis sugerties savybėmis pasižymi Kollotex krakmolo plėvelės.

Drėgmės sorbcijos tyrimas

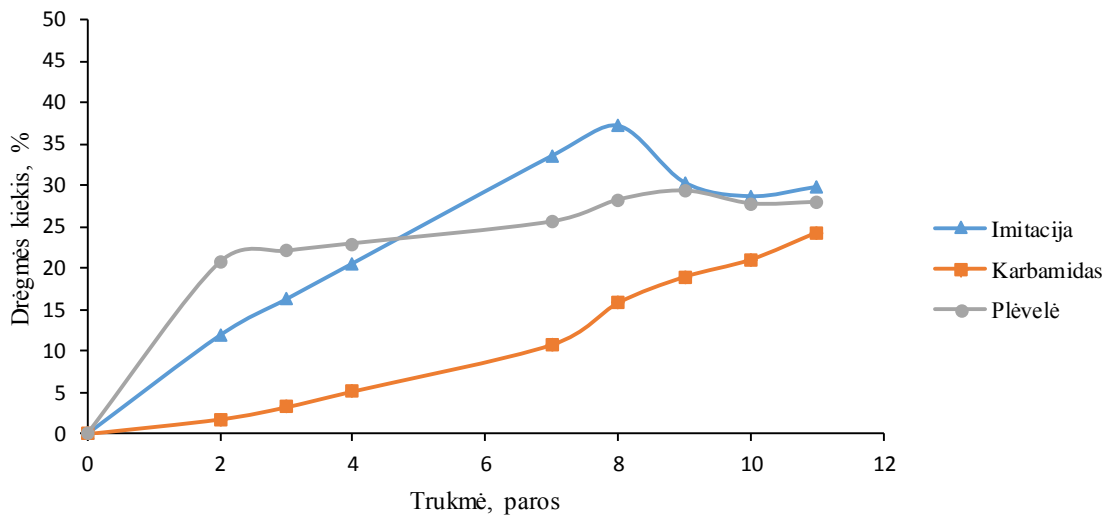
Drėgmės sorbcijos tyrimas atliekamas laikant paruoštus bandinius eksikatoriuose skirtingomis aplinkos sąlygomis: virš vandens ($\approx 95\%$) ir sotaus NaNO_2 tirpalo (esant santykinėi oro drėgmei 66%). Karbamido dengto polimero plėvele granulės imitacijai naudojamas sietelis. Į jo vidų dedamas plėvelės lakštas, o į lakšto vidų supilama 3 g pasverto ir susmulkinto karbamido. Tada sietelis uždaromas, o viduje karbamidas uždengiamas iš abiejų pusių plėvele (žr. 9 pav.).

Tyrimo rezultatai, kurie pateikti 17 – 22 paveiksluose bei priedų 3 ir 4 lentelėje parodė, kad drėgmės kiekis priklauso nuo oro santykinės drėgmės bei nuo naudojamos plėvelės tipo. Drėgmės sorbcijos tyrimas, esant 95 % santykinėi oro drėgmei truko 11 parų ir parodė, kad karbamido granulės imitacija su bulvių krakmolo plėvele suabsorbavo 45,7 % drėgmės (žr. 17 pav.). Imitacijoje su Kollotex krakmolo plėvele buvo pastebėta, kad po 9 parų drėgmės kiekiui bandinyje padidėjus iki 42,7 % , viduje esantis karbamidas pradėjo tirpti ir difunduoti per plėvelę, bandinio masė pradėjo mažėti (žr. 18 pav.). Imitacijoje su kviečių krakmolo plėvele atsitiko panašiai, tik joje karbamidas pradėjo tirpti ir difunduoti po 8 dienų, kai drėgmės kiekis bandinyje buvo 37,1 % (žr. 19 pav.).

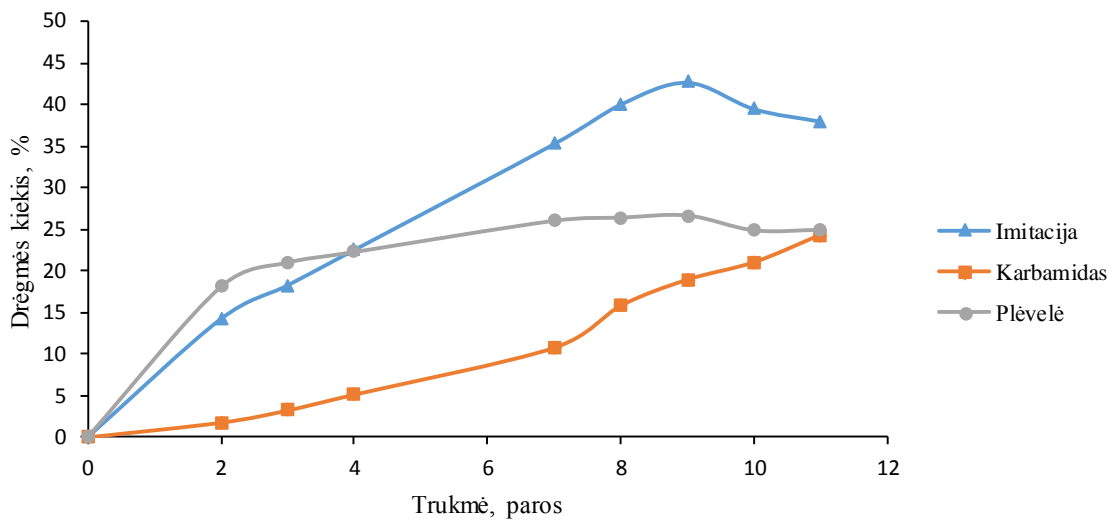
Atskirai analizuojant skirtingų rūšių plėvelių ir karbamido drėgmės sorbcijos rezultatus, esant 95 % santykinėi oro drėgmei (žr. 17 – 19 pav.) matome, kad karbamidas palaipsniui absorbavo drėgmę ir po 11 parų drėgmės kiekiui padidėjus iki 25 %, karbamidas pradėjo tirpti. Vertinant plėvelių drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatus pastebėta, kad nuo 9 paros sugertas drėgmės kiekiui padidėjus iki 26 – 30 % (kviečių krakmolo plėvelė suabsorbavo didžiausią drėgmės kiekį – 29,3 %, mažesnius kiekius – bulvių ir Kollotex krakmolo) visos plėvelės suminkštėjo ir pradėjo tirpti.



17 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens ($\approx 95\%$) su bulvių krakmolo plėvele



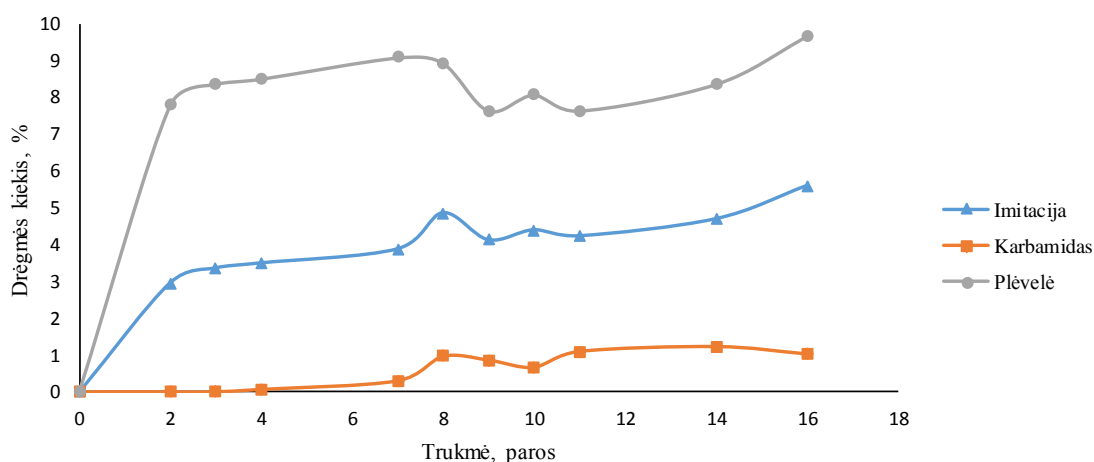
18 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens ($\approx 95\%$) su kviečių krakmolo plėvele



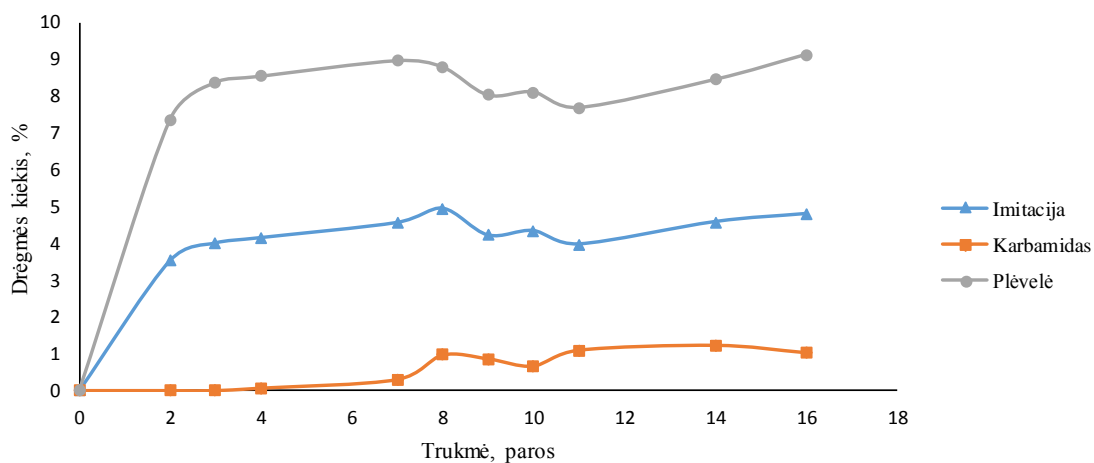
19 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens ($\approx 95\%$) su Kollotex krakmolo plėvele

Drėgmės sorbcijos tyrimas, esant 66 % santykinei oro drėgmei truko 16 parų ir apžvelgus 20–22 paveikslus matome, kad karbamido granulės imitacija su bulvių krakmolo plėvele absorbavo 5,6 %, o karbamido granulė imitacijos su kviečių ir Kollotex plėvelėmis tik 4,8 ir 5,2 %. Palyginus tyrimus, esant santykinei oro drėgmei 95 % ir 66 %, matome, kad, kai santykinė oro drėgmė yra 66 %, absorbuotos drėgmės kiekiai yra apie 4–6 kartus mažesni.

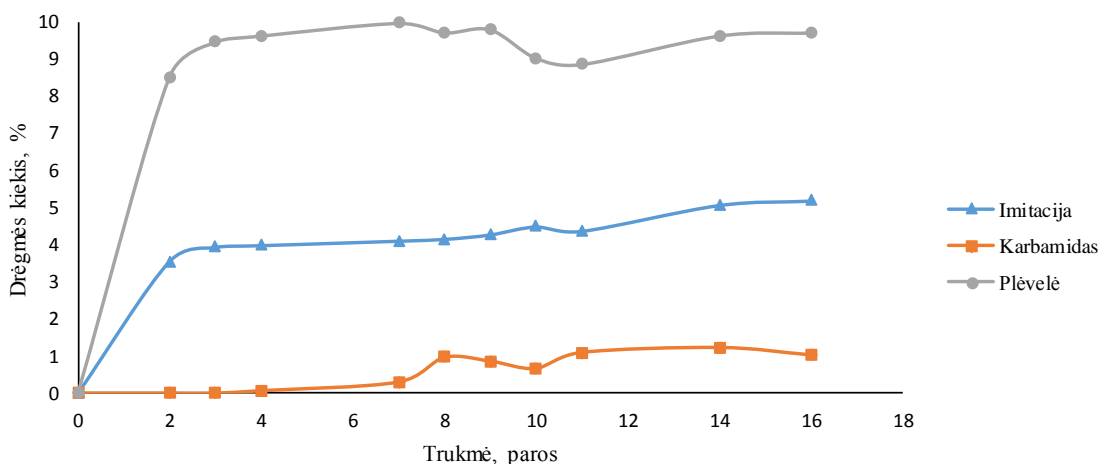
Atskirai stebint plėveles ir karbamidą, esant santykinei oro drėgmei 66 % (žr. 20–22 pav.) matome, kad karbamidas pradžioje net neabsorbuoja drėgmės, tik po 4 paros pradėjo absorbuoti labai mažus drėgmės kiekius. Ir po 16 parų eksperimento drėgmės kiekis karbamide padidėjo apie 1,2 %, taigi galime teigti, kad šiomis sąlygomis karbamidas beveik drėgmės nesugeria. Vertinat bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių drėgmės sorbcijos rezultatus pastebėta, kad po 8 parų drėgmės kiekiui padidėjus iki 9–10 %, jų masės pradėjo mažėti – stebimi svyravimai kreivėse susiję su sorbcijos – desorbcijos procesais. Tyrimo pabaigoje plėvelių išvaizda smarkiai nepakitęs, jaučiamas tik suminkštėjimas.



20 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo ($\approx 66\%$) su bulvių krakmolo plėvele



21 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo ($\approx 66\%$) su kviečių krakmolo plėvele



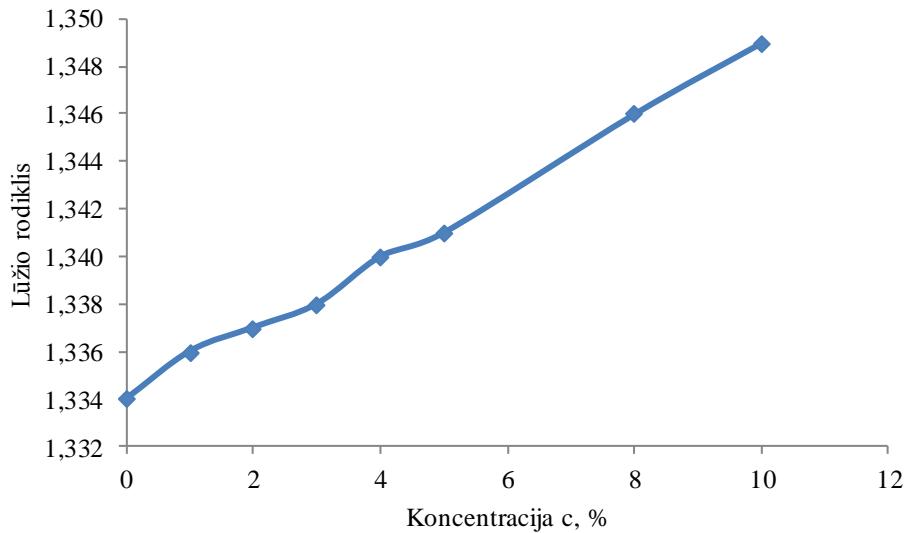
22 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito tirpalo ($\approx 66\%$) su Kollotex krakmolo plėvele

Atlikti tirpinimo (brinkimo) vandens ir druskų tirpaluose bei drėgmės sorbcijos, esant santykinei oro drėgmei 95 % ir 66 %, tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad gautoji plėvelė iš bulvių krakmolo yra stabili, patvari ir pasižymi mažiausiomis savybėmis sugerti tirpalus. Kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelės taip pat pasižymi neblogomis savybėmis ir gali būti toliau naudojamos tolesniems tyrimams.

3.3 Krakmolo plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas

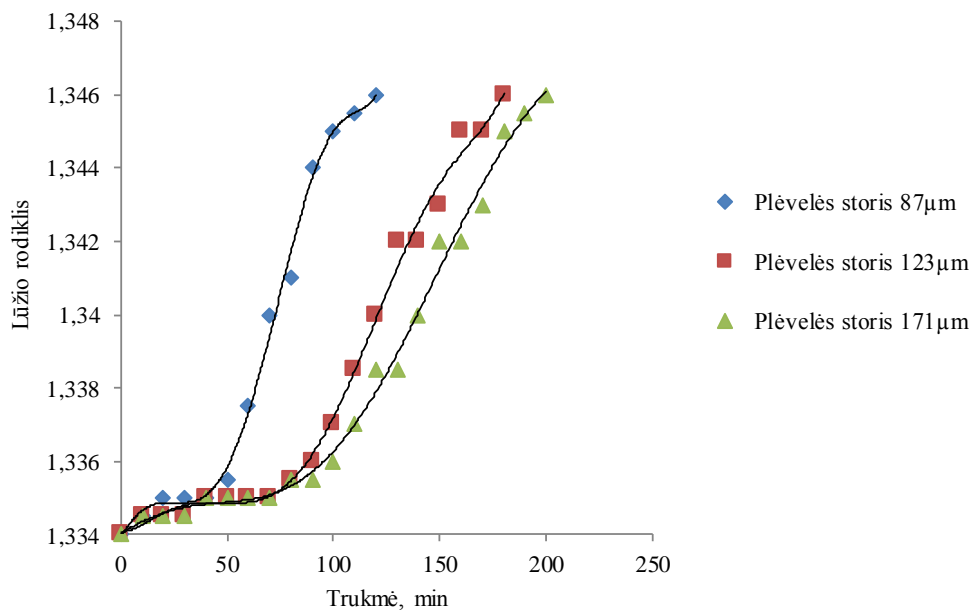
Eksperimentiškai atliekant krakmolo plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimus bandyta nustatyti ar bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelės tinkamos naudoti trašų granulių padengimui. Padengiant karbamido granules polimerine danga, maisto medžiagų atpalaidavimo procesas yra sulėtinamas. Krakmolo plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas yra atliekamas pasitelkiant granulės imitacijos modelį, kurio tikslas imituoti karbamidą, padengtą krakmolo polimero danga. Imitacijos modeliui naudojama tirpinimo kapsulė, į kurios vidų buvo įdėta 4 g sutrinto karbamido, ant viršaus uždėta polimero plėvelė ir prispausta kapsulės dangteliu. Tada panardinama į vandenį ir tam tikro laiko periodais buvo maišoma, sukamaisiais judesiais.

Prieš pradėdant skirtingų plėvelių vertinimą karbamido tirpimo greičiui tyrimą buvo pagaminti 1, 2, 3, 4, 5, 8 ir 10 % koncentracijos karbamido tirpalai ir išmatuoti jų lūžio rodikliai refraktometru, rezultatų duomenys pateikti priede 6 lentelėje. Sudaryta lūžio rodiklio priklausomybė nuo karbamido koncentracijos, kuri pateikiama 23 paveiksle. Naudojant šį grafiką galima nustatyti karbamido koncentracijos pokytį tirpale, kuris priklauso nuo prasiskverbimo per polimero plėvelę, priklausomybę nuo trukmės.



23 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo karbamido koncentracijos (%)

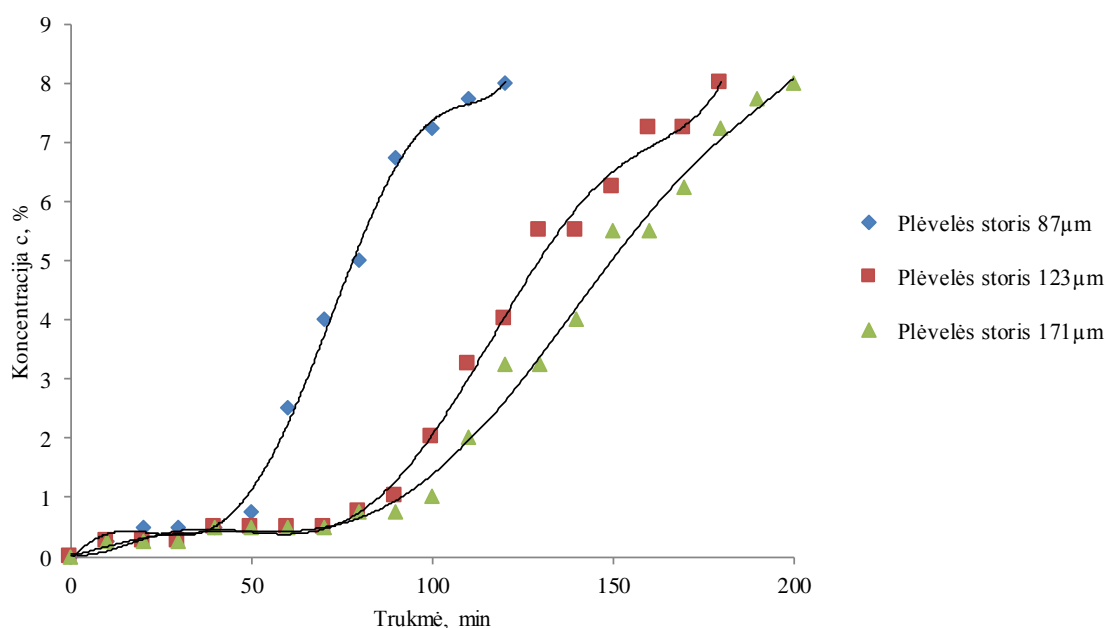
Eksperimento metu buvo tiriamos trijų rūšių plėvelės: bulvių krakmolo, kviečių krakmolo, Kollotex krakmolo. Buvo atrinktos vienos rūšies, bet skirtingo storio plėvelės. Kiekvienas bandymas buvo pakartotas 2 – 3 kartus. Visi gauti duomenys pateikti priede – 7, 8, 9 lentelėje. Pirmiausia eksperimentas atliekamas naudojant skirtingų storių bulvių krakmolo plėveles. Sudaroma lūžio rodiklio priklausomybė nuo tirpinimo trukmės, kuri pateikta 24 paveiksle. Naudojantis sudaryta karbamido koncentracijos – lūžio rodiklio bei lūžio rodiklio – trukmės grafinėmis priklausomybėmis, nustatoma karbamido koncentracijos kitimo priklausomybė gautame tirpale nuo tirpinimo trukmės.



24 pav. Karbamido lūžio rodiklio priklausomybė nuo tirpinimo trukmės

Iš 25 paveiksle pateiktų duomenų galime daryti išvadą, kad karbamido atpalaidavimo trukmė, per bulvių krakmolo plėvelę, priklauso nuo plėvelės storio. Atlikus pirmuosius bandymus galime išskirti kelias proceso stadijas. Pirmoji stadija būtų, kai vanduo difunduoja per plėvelę į tirpinimo kapsulės vidų. Šios stadijos trukmė yra skirtinga: su plėvele, kurios storis 87 μm , ši stadija truko 50 min, o su plėvele, kurios storis 171 μm , truko 70 min. Kaip antrąją stadiją galėtume išskirti – pastovų karbamido atpalaidavimą, tai rodo tolygus karbamido koncentracijos didėjimas. Per ploną plėvelę vanduo greičiau prasiskverbė ir ištirpino karbamidą, tad jis pradėjo skintis per plėvelę į vandenį. Viso tirpinimo proceso trukmė per plonesnę plėvelę yra beveik 2 kartus trumpesnė negu per storesnę plėvelę.

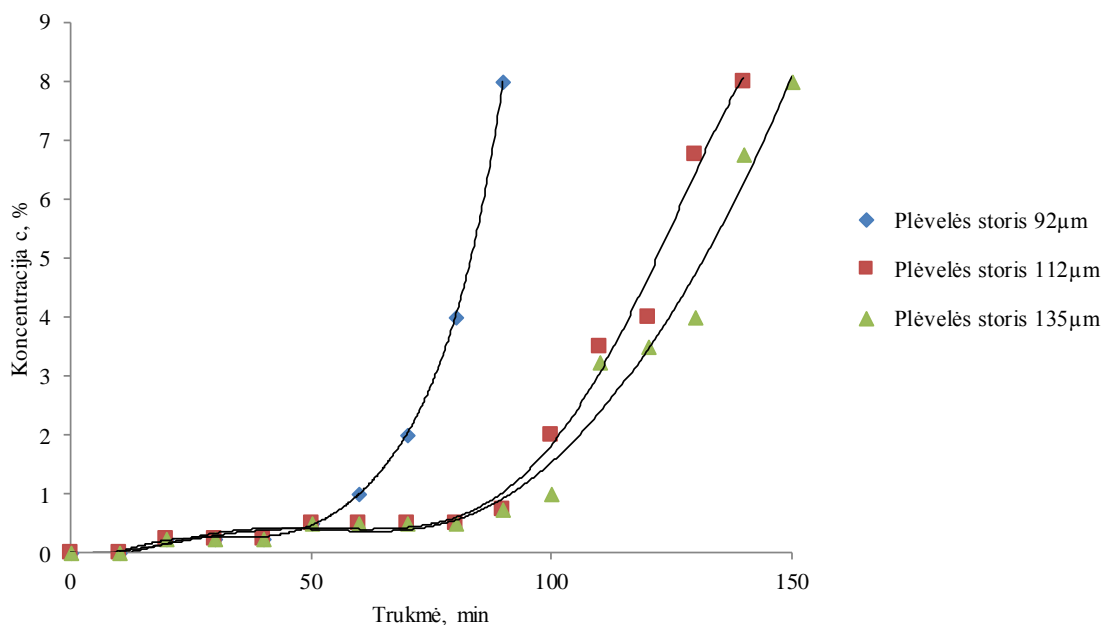
Eksperimento metu, kai kurios plonesnės plėvelės neatlaikydavo vidinio spaudimo didėjimo ir įtempimo, kuris atsiranda uždėjus kapsulės dangtelį, plėvelės šonas įplyšdavo ir karbamido tirpalas staigiai pasiskirstydavo vandenyje. O tai lėmė staigų lūžio rodiklio didėjimą arba laiptuotą kreivės pobūdį.



25 pav. Karbamido koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio bulvių krakmolo plėveles, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės

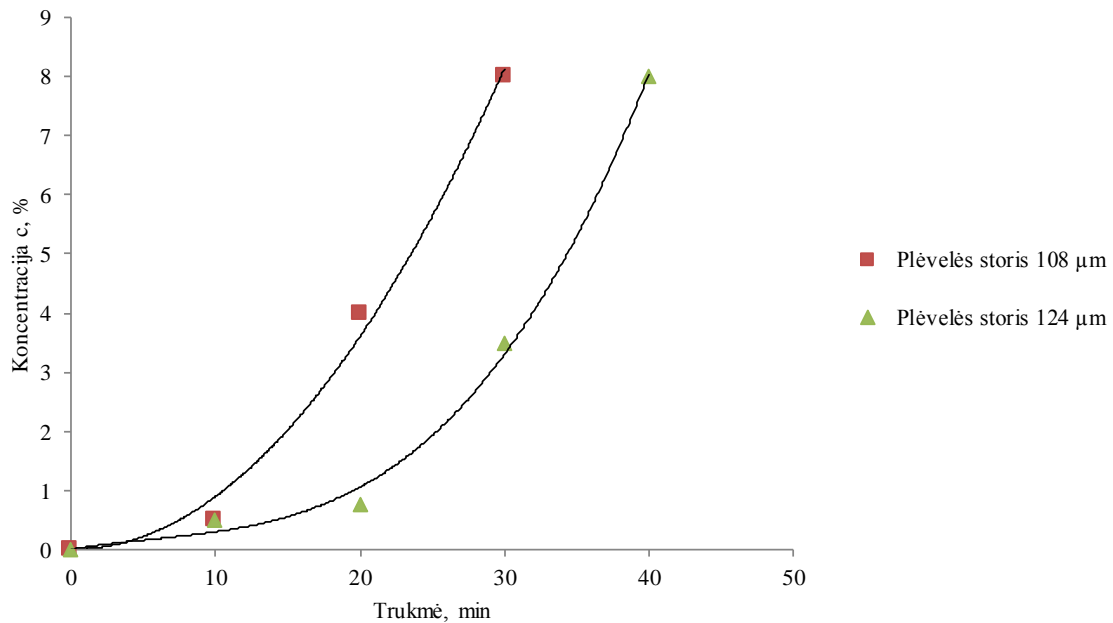
Kai tirpinimo metu naudojama kviečių krakmolo plėvelė, kaip apsauginis barjeras, karbamido atpalaidavimo trukmė taip pat priklauso nuo plėvelės storio (žr. 26 pav.). Palyginus nubraižytas kreives matome, kad pirmosios stadijos trukmė, kai vanduo difunduoja per kviečių krakmolo plėvelę į tirpinimo kapsulės vidų, yra skirtinga: su plėvele, kurios storis 92 μm , ši stadija truko 50 min, o su plėvelėmis, kurių storis 135 μm ir 112 μm , truko 80 min. Per ploną plėvelę vanduo greičiau prasiskverbė ir pradėjo tirpinti karbamidą, toliau matome staigų koncentracijos didėjimą – ši kviečių krakmolo plėvelė neatlaiko tirpalo spaudimo iš vidaus ir įtempimo, nuo prispausto kapsulės dangtelio, todėl plėvelė įplyšta ir greičiau karbamido tirpalas

pasiskirsto vandenyje. Karbamido tirpimo trukmė per kviečių krakmolo plėvelę, kurios storis 135 μm , truko ilgiausiai – 150 min.



26 pav. Karbamido koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio kviečių krakmolo plėvelės, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės

Kai karbamido tirpinimo metu naudojama Kollotex krakmolo plėvelė bandymai trunka labai trumpai (žr. 27 pav.). Vanduo per plonas plėvelės jau po kelių minučių prasiskverbia į tirpimo kapsulės vidų ir pradeda tirpinti karbamidą. Susidaręs tirpalas sukelia vidinį spaudimą ir plėvelė neatlaiko – plyšta. Su storesnėmis plėvelėmis procesas vyksta panašiai, tik pirmoji stadija – vandens skverbimasis į kapsulės vidų, tęsiasi iki 20 min. O ten jau nuo susidariusio tirpalo vidinio spaudimo, plėvelė plyšta ir tai rodo staigus lūžio rodiklio didėjimas. Ilgiausiai procesas truko 40 min.



27 pav. KARBAMIDO koncentracijos kitimo, naudojant skirtingo storio Kollotex krakmolo plėvelės, priklausomybė nuo tirpinimo trukmės

KARBAMIDO padengto krakmolo plėvelė tirpimo procesas gali būti suskirstytas į etapus:

1. tirpiklio (vandens) difuzija per krakmolo plėvelę prie KARBAMIDO;
2. KARBAMIDO tirpimas, gaunamas KARBAMIDO tirpalas;
3. KARBAMIDO tirpalo difuzija per krakmolo plėvelę į aplinką (tirpiklį – vandenį).

25 – 27 paveiksluose pateikti eksperimento rezultatai rodo, kad KARBAMIDO tirpimo procesas, atliktas naudojant granulės imitacinį modelį, atitinka šiuos aprašytus etapus. Vykstant pirmam ir antram etapui – eksperimentinėse kreivėse nestebimas beveik joks KARBAMIDO koncentracijos didėjimas (1 stadija), o prasidėjus trečiajam etapui – stebimas pastovus KARBAMIDO koncentracijos didėjimas (2 stadija).

Pirmajame etape, vanduo skverbėsi per plėvelę į tirpinimo kapsulės vidų, kur yra KARBAMIDAS ir jį pradeda po truputį tirpinti, prasideda antrasis etapas Kapsulės viduje padidėja vidaus slėgis ir svoris, todėl pastebimi plėvelės išlinkimai iš vidinės pusės. Šių etapų trukmė priklauso nuo per kiek laiko kapsulės vidinė ertmė užsipildo vandeniu ir tokiu būdu sudaro gerą kontaktą tarp gauto KARBAMIDO tirpalo ir vidinės plėvelės pusės.

Trečiasis etapas prasideda kada pasiekiamas kritinis sotaus tirpalo kiekis tirpinimo kapsulės viduje ir jis sukelia vidinio spaudimo didėjimą. Vyksta pastovus KARBAMIDO koncentracijos didėjimas. Taigi, kai tirpinimo kapsulės viduje KARBAMIDAS yra visas ištirpinamas, jis difunduoja į tirpiklį (vandenį), tačiau lygiagrečiai vyksta ir tirpiklio difundavimas į plėvelės vidų. Taip vidaus tirpalo koncentracija pradeda mažėti – vyksta praskiedimas, atitinkamai ir maisto medžiagų atpalaidavimo greitis sumažėja.

Lyginant bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelėmis padengto karbamido tirpumo tyrimo rezultatus tarpusavyje, matome, kad bulvių krakmolo plėvele karbamido tirpinimo procesas vyko ilgiausiai net 200 min, tuo tarpu su kviečių krakmolu – 150 min, o Kollotex krakmolu vos 40 min. Plėvelių tirpumo (brinkimo) vandenyje ir druskų tirpaluose tyrimai parodė, bulvių krakmolo plėvelė mažiausiai sugėrė tiek vandenį, tiek ir druskų tirpalus, o Kollotex – pasižymėjo didesnėmis tirpalų sugėrimo savybėmis. Taigi ir karbamido tirpinimo tyrime bulvių krakmolo plėvelė buvo tinkamesnė lyginant su kviečių krakmolu, o Kollotex krakmolo plėvelės pasirodė mažiausiai tinkamos.

Karbamido tirpumo trukmė per bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėveles priklauso ne tik nuo plėvelės storio, bet ir nuo to ar tirpinimo kapsulėje įdėtas karbamidas yra birus ar suspaustas. Suspaudimas neleidžia taip greitai vandeniui pasiskirstyti ir ištirpinti karbamidą, tad karbamido tirpinimo trukmė pailgėja. Kiti veiksniai, lemiantys tirpinimo trukmę yra išorinis poveikis – tirpalo maišymas ir didesnė temperatūra.

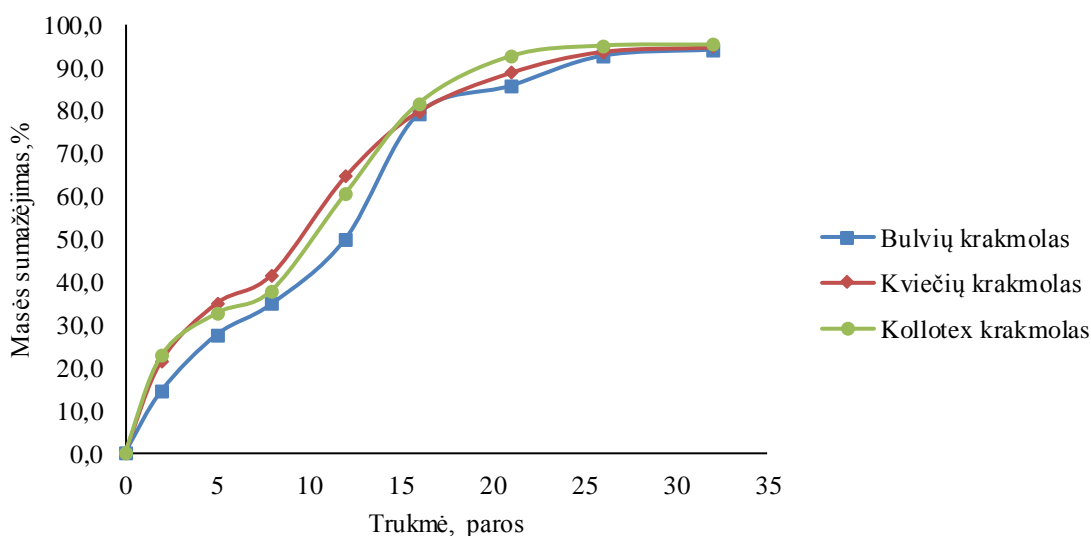
3.4 Bioskalumo įvertinimas

Bioskalūs polimerai yra suardomi biologiškai aktyvioje aplinkoje, todėl krakmolo plėvelių bioskalumo įvertinimas buvo atliekamas dirvožemyje ir smėlyje. Naudotas dirvožemis yra universalus komposto ir aukštapelkių durpių mišinys. Sudėtis nurodyta ant pakuotės: organinių medžiagų ne mažiau kaip 80 %, pH – 5,5 – 7,0, bendrasis azotas (N) – 50 – 150 mg/l, fosforas (P) – 30 – 70 mg/l, kalis (K) – 100 – 200 mg/l, magnis (Mg) – 20 – 50 mg/l. Naudojamas smėlis yra švarus, išplautas kvarcinis smėlis iš karjero. Dirvožemyje yra daugiau maisto medžiagų bei mikroorganizmų nei smėlyje. Buvo atlikti dirvožemio ir smėlio pH ir drėgmės tyrimai. Dirvožemio pH – 5,6, smėlio – 8,9. Nustatyta, kad pradiniam dirvožemio bandinyje vidutiniškai yra 12,423 % drėgmės, o smėlyje – 0,055 % .

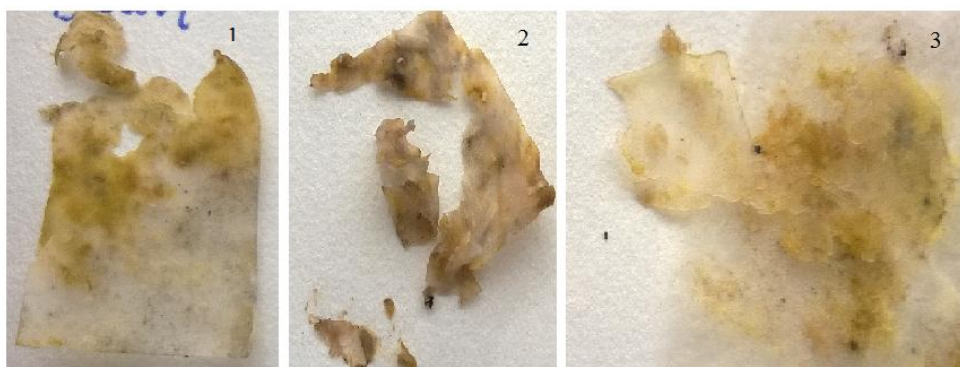
Plėvelės bandinių svorio nuostolių įvertinimas buvo atliekamas mėginius išimant iš dirvožemio ir smėlio terpės, po tam tikro išlaikymo. Plėvelės gabalėliai nuimami nuo agro plėvelės ir kruopščiai nuvalomi, tada išdžiovinami ir pasveriami. Plėvelės svorio nuostoliai apskaičiuojami kaip bandinių masių skirtumas tarp pradinio bandinio ir tam tikro laiko momento bandinio ir išreiškiamas procentais. Skirtingų plėvelių eksperimento rezultatai pateikiami 28, 30 paveiksluose bei priede – 10, 11 lentelėje.

Atliekant šį tyrimą dirvožemyje pirmąsias 6 paras plėvelės buvo stabilios, lengvai nusiėmė nuo agro plėvelės. Per šias paras plėvelės neteko apie 25 % pradinės masės (žr. 28 pav.). Tačiau po 10 parų plėvelės pradėjo irti (žr. 29 pav.), pakeitė spalvą – į gelsvą ir vis sunkiau buvo nuimti išlaikant formą nuo agro plėvelės. Dirvožemio dalis prie kurios glaudėsi agro plėvelė, į kurią buvo įvyniota krakmolo plėvelė, bei pačios agro plėvelės išorinė dalis pasidengė pilkai baltos

spalvos, puriu grybeliu. Visos trys plėvelės dirvožemyje neteko daugiau kaip 90 % pradinio svorio: bulvių krakmolo – 94,1 %, kviečių krakmolas – 94,7 %, o Kollotex krakmolas – 95,2 %.

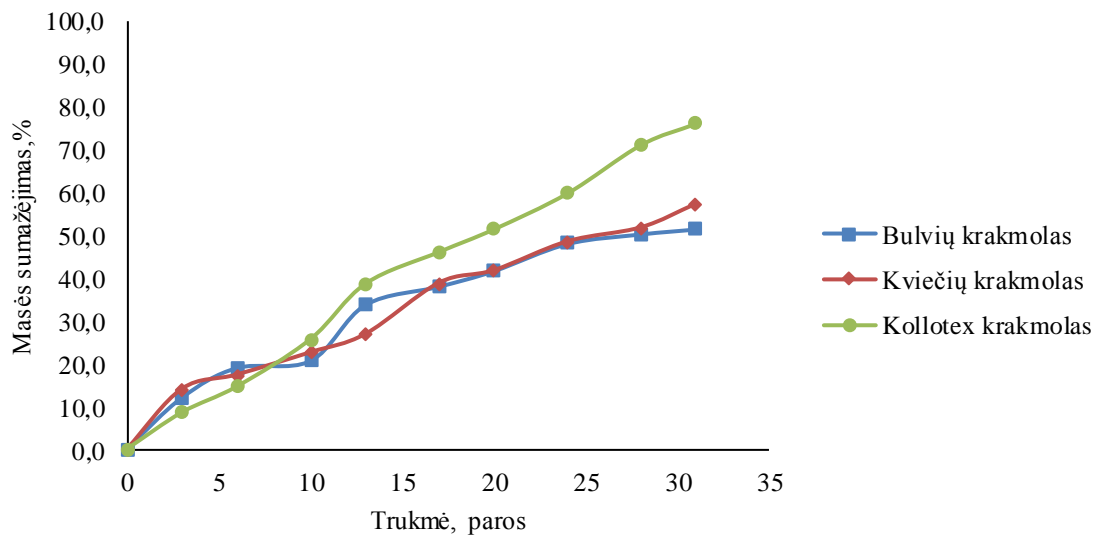


28 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių laikomų dirvožemyje masės pokyčio duomenys

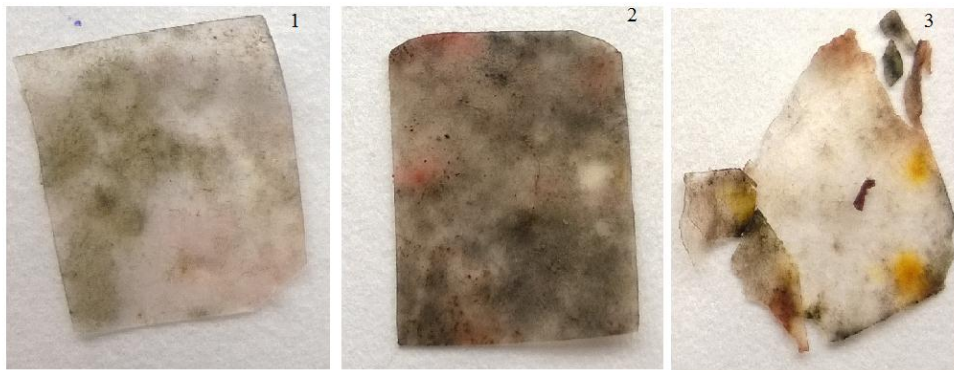


29 pav. Krakmolo plėvelės po 12 dienų biologinio skaidymo testo dirvožemyje: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas

Smėlyje pirmąsias 6 paras buvo stebimas plėvelių svorio netekimas, išvaizda buvo nepakitusi – permatomos spalvos, forma išlaikyta, lengvai nusiėmė nuo agro plėvelės. Per šias paras plėvelės neteko apie 15 - 20 % pradinės masės (žr. 30 pav). Po 10 parų krakmolo plėvelėse atsirado įvairių spalvų grybelių kolonijų (žr. 31 pav). Bulvių ir kviečių krakmolo plėvelės iš dalies palaikė savo formą iki 18 paros, vėliau jos pradėjo irti – buvo vis sunkiau nuimti nuo agro plėvelės. Tačiau Kollotex krakmolo plėvelė savo formos pradėjo netekti jau nuo 13 paros. Visos trys plėvelės smėlyje neteko daugiau kaip pusė savo pradinio svorio: bulvių – 51,6 %, kviečių – 57,2 %, Kollotex – 76,1 %. Apibendrinant gautus eksperimento rezultatus, bulvių ir kviečių krakmolo plėvelės yra stabilesnės ir neteko mažiau svorio per visą tyrimo laikotarpį lyginant su Kollotex krakmolo plėvele.



30 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių laikomų smėlyje masės pokyčio duomenys



31 pav. Krakmolo plėvelės po 13 dienų biologinio skaidymo testo smėlyje: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas

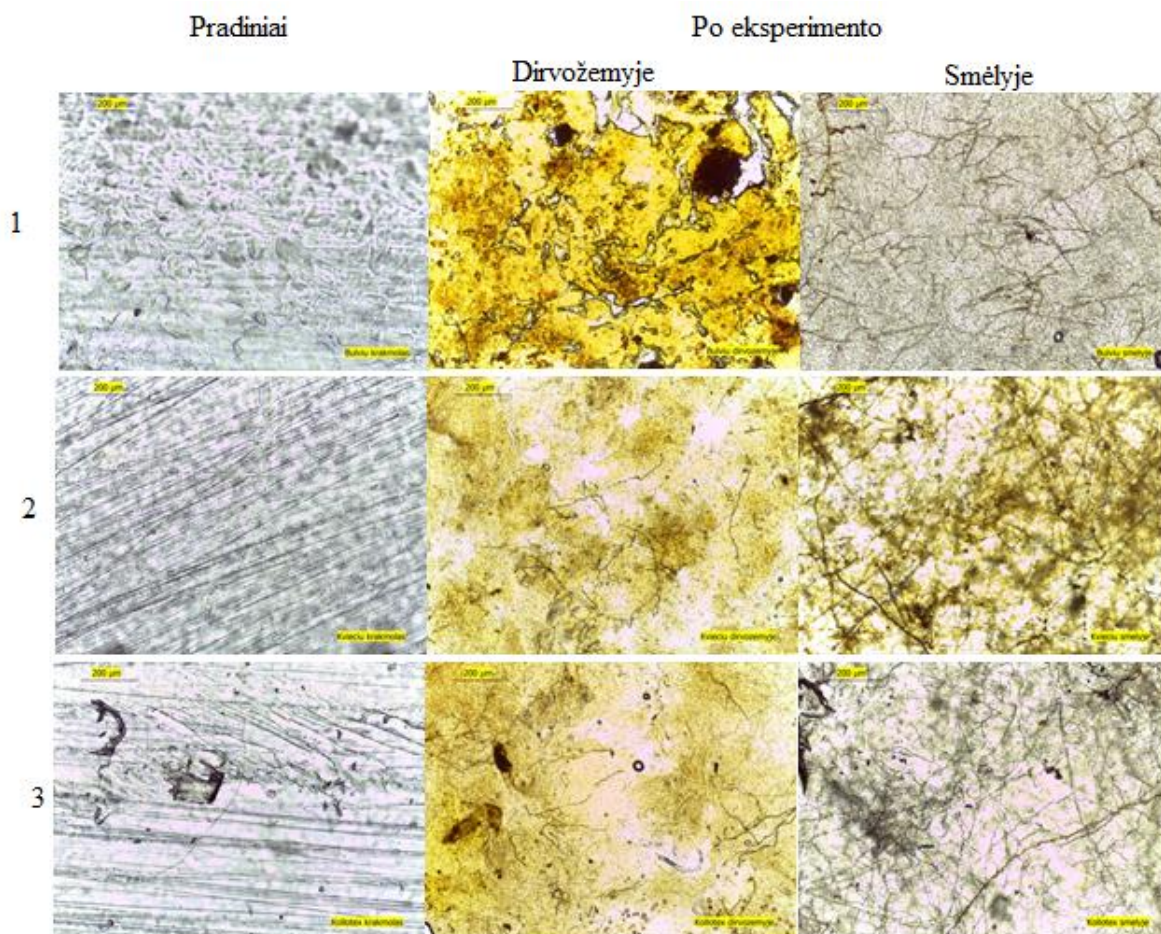
Plėvelių stabilumo dirvožemyje ir smėlyje tyrimų trukmė 31 – 32 paros. Pagal eksperimento rezultatus galime teigti, kad biologinio skaidymo procesas buvo lėtesnis smėlyje nei dirvožemyje. Tam įtakos galėjo turėti skirtinga žemių tekstūra, pH, drėgmės kiekis. Tyrimo pradžioje plėvelės pasidarė trapios, pakeitė spalvą, vėliau neteko daug svorio – beveik suiro. Literatūroje teigiama, kad kontroliuojamo veikimo trąšų maisto medžiagų atpalaidavimo trukmė daugiausiai priklauso tik nuo temperatūros ir dirvožemio drėgmės [3, 18]. Taigi atliekant eksperimentą buvo naudojamas skirtingas drėgmės kiekis: dirvožemyje buvo apie 50 % drėgmės, smėlyje apie 10 %, o temperatūra buvo palaikoma pastovi (20 °C). Taigi keičiant vieną kintamąjį buvo pastebėta, kad plėvelės neteko daugiau svorio – virš 90 % pradinio svorio, kur drėgmės kiekis buvo 50 %.

Gaminant kontroliuojamo veikimo trąšas yra svarbu, kad plėvelė išliktų nepakitus iki tol, kol maisto medžiagos bus atpalaiduotos. Palyginus visus rezultatus, matome, kad Kollotex krakmolo plėvelė buvo daugiausiai biologiškai skaidoma, o bulvių ir kviečių krakmolo – išliko stabilesnės.

Optinio mikroskopo nuotraukos

Po 31 – 32 paros išimtos bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelės iš dirvožemio ir smėlio terpės buvo toliau analizuojamos naudojant optinį mikroskopą. Palyginimui naudojamos pradinės plėvelės. Plėvelių biologinio skaidymo įtaka smėlyje ir dirvožemyje yra akivaizdžiai matoma optinio mikroskopo nuotraukose. Prieš užkasant dirvožemyje ir smėlyje plėvelės yra lygaus, glotnaus paviršiaus. Padidinus 200 kartų kviečių ir Kollotex krakmolų grūdelių nesimato, nes kviečių grūdelių dydis yra 5 – 30 μm (žr. 4 lentelė). Tačiau matome plėvelių paviršinę linijinę struktūrą (žr. 27 pav. Pradiniai). Bulvių krakmolo grūdeliai yra didžiausi (5 – 100 μm), todėl nuotraukoje nežymiai yra jau matomi.

Mikroskopo nuotraukose matyti, kad po suirimo eksperimento dirvožemyje (žr. 27 pav. Po eksperimento, dirvožemyje) plėvelių paviršius tapo grubus, pakeitė spalvą, turėjo daug mažų skylučių, ypač bulvių krakmolo plėvelėje, kai kuriuose vietose plėvelė buvo visai sunykusi – matyti balti plyšiai. Plėvelių suirimas smėlyje yra ne toks ryškus kaip dirvožemyje (žr. 27 pav. Po eksperimento, smėlyje). Tačiau nuotraukose nebematyti linijinės struktūros, labiau matyti išsišakojusi struktūra, kai kur taip pat yra mažų skylučių.

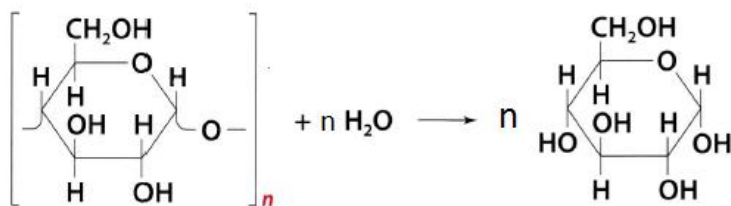
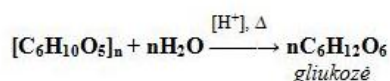


32 pav. Plėvelių, prieš ir po biologinio skaidymo smėlyje ir dirvožemyje, paviršiaus nuotraukos mikroskopu: 1 – bulvių krakmolo, 2 – kviečių krakmolo, 3 – Kollotex krakmolo

Infraraudonoji spiektroskopija (IR)

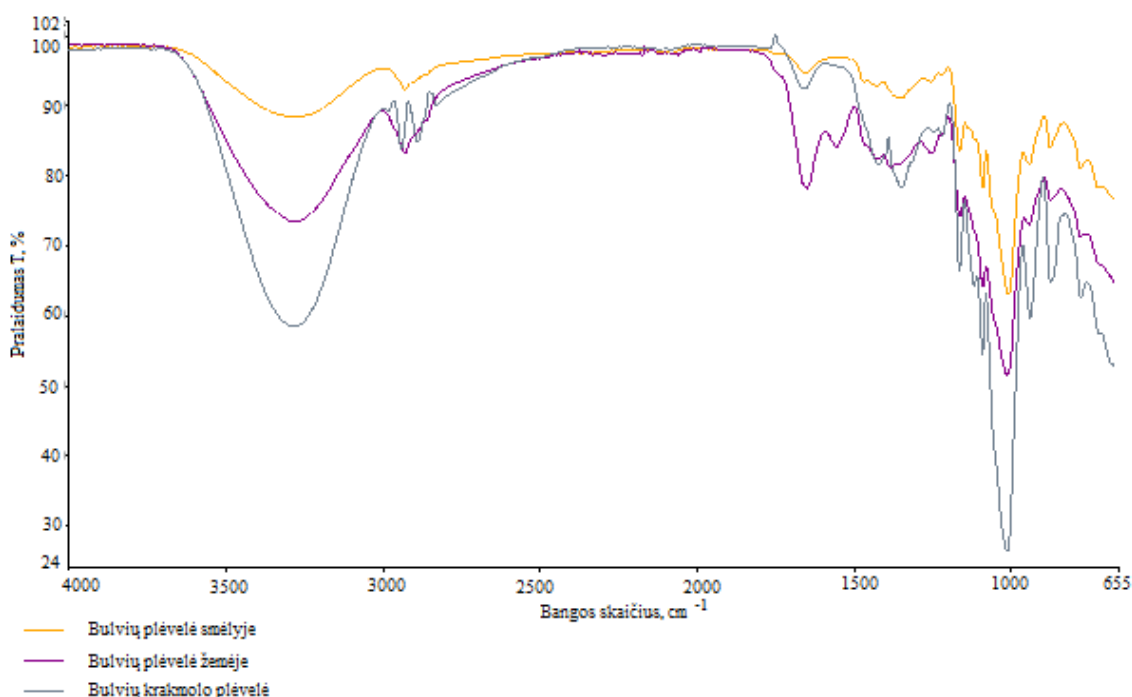
Infraraudonųjų spektrų susidarymas susijęs su molekulės atomų virpesiais, todėl IR spektruose yra stebimi signalai, kurie priklauso įvairioms funkcinėms grupėms. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių gauti IR spektrai (priedas 1 pav.) yra vienodi, nes naudotų krakmolų funkcinės grupės yra vienodos. Krakmolo cheminė formulė yra $C_6H_{10}O_5$, todėl žinome jo funkcines grupes. IR spektruose ryškiausi: O-H grupės signalas ties 3300 cm^{-1} , C-H grupių signalai ties 2900 cm^{-1} ir $1350 - 1450\text{ cm}^{-1}$, C-O grupės signalas ties 1000 cm^{-1} bangos skaičiumi [53].

Labai svarbi krakmolo savybė yra bioskalumas. Dėl hidrolizės ar fermentų poveikio ilgos krakmolo molekulės pradžioje skyla iki mažesnių tokios pat sudėties molekulių – dekstrino, vėliau susidaro maltozė ir galutinis skilimo produktas gliukozė ($C_6H_{12}O_6$) [57]. Krakmolai hidrolizuojasi pagal lygtis, kurios pateiktos 33 paveiksle.

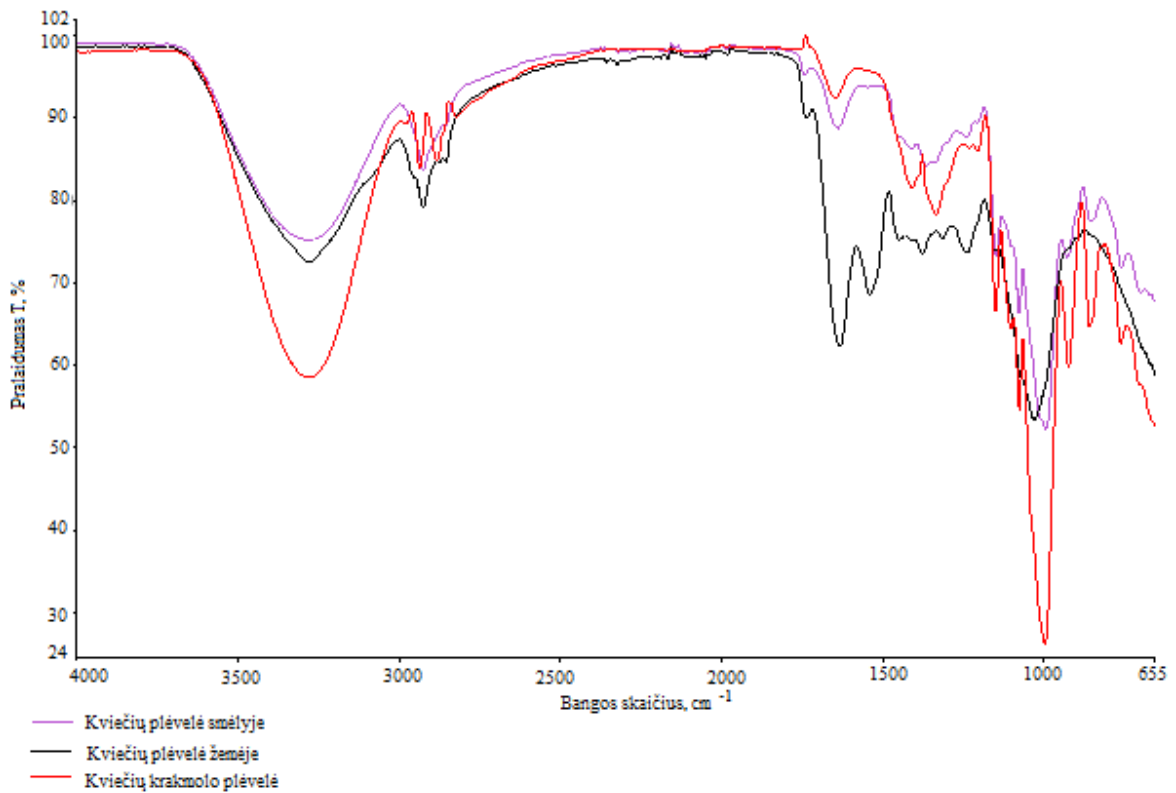


33 pav. Krakmolo hidrolizė [58]

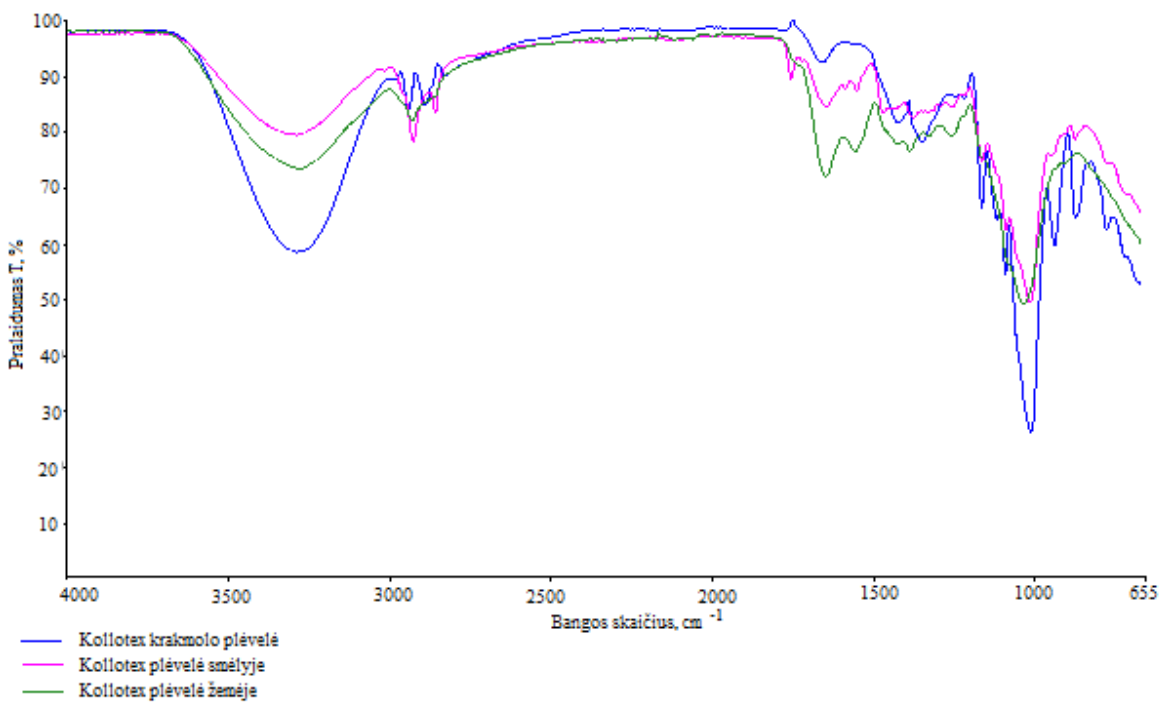
Krakmolo plėvelių cheminiai pokyčiai po 25 parų biologinio skaidymo tyrimo žemėje ir smėlyje buvo tirti IR spektroskopijos metodu. 34 – 36 paveiksluose lyginamos kviečių, bulvių ir Kollotex krakmolo plėvelių, prieš ir po biologinio skaidymo smėlyje ir dirvožemyje, IR spektrai. Visų tirtų trijų krakmolo plėvelių spektrai yra panašūs, todėl galime bendrai aptarti jų cheminius pokyčius. Krakmolui hidrolizuojantis smėlyje ir žemėje IR spektruose matyti, kad sumažėjo krakmolo plėveliams būdingų sugerties juostų intensyvumas ties 1000 cm^{-1} (C-O) ir ties 3300 cm^{-1} (O-H). Po biodegradacijos tiek smėlyje, tiek žemėje beveik neliko intensyvumų nuo 700 iki 900 cm^{-1} (C-H). Tačiau plėvelių po biodegradacijos žemėje spektruose išryškėjo nauji intensyvumai $1500 - 1700\text{ cm}^{-1}$ (C=O), kartu atsirado C-H grupės intensyvumas ties 3000 cm^{-1} .



34 pav. Bulvių krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai



35 pav. Kviečių krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai



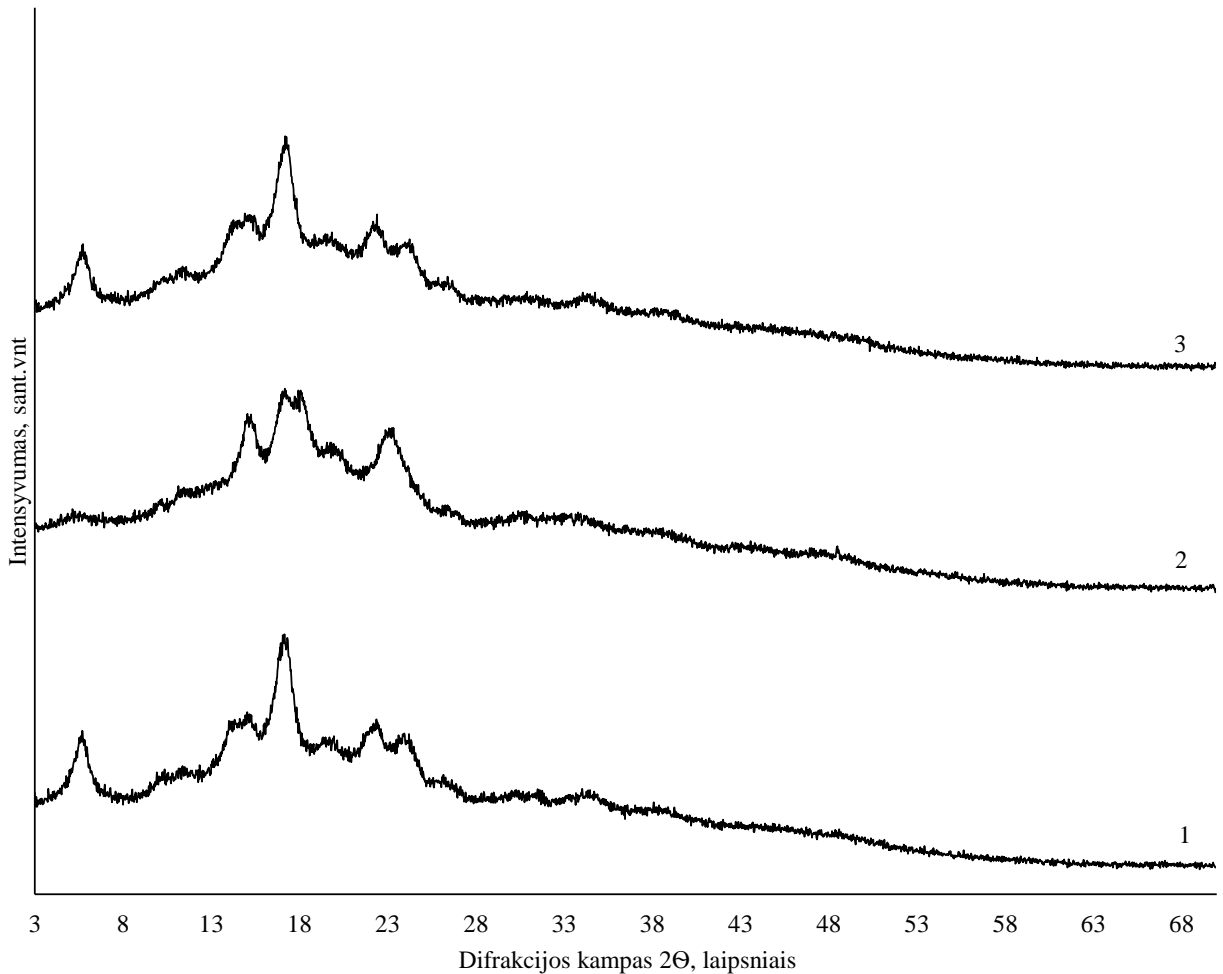
36 pav. Kollotex krakmolo plėvelių prieš ir po bioskalumo smėlyje ir žemėje tyrimo IR spektrai

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Kraskmolo granulės yra sudėtingos struktūros, susideda iš amilozės ir ilgų amilopektino grandinių. Pagal būdingas rentgeno spinduliuotės difrakcijos kreives, kraskmolo kristalinės struktūros gali būti suskirstytos į tris tipus: A, B, C. Šakniavaisiams ir šaknų kraskmolui (bulvėms) būdingos B tipo polimorfinės struktūros. A tipo polimorfines struktūras galima rasti grūdinių augalų kraskmole (kukurūzuose, kviečiuose). C tipo paprastai būna ankštinių augalų sėklų kraskmole (žirnių) [59].

Literatūroje pateikta, kad A tipo rentgeno spindulių difrakcijos kreivės pagrindinės smailės pagal 2θ yra išsidėsčiusios apie 15° ir 23° , dviguba smailė 17° ir 18° . Grūdinių augalų kraskmolo amilopektino molekulės turi vidutiniškai trumpo ilgio grandines ($\overline{CL_w}$ 23 – 29). Tuo tarpu B tipo kreivių smailės – apie 5° ir 17° , o dviguba smailė apie 22° ir 24° . Šakniagumbių ir šaknų kraskmolas turi vidutiniškai ilgas grandines ($\overline{CL_w}$ 30 – 44) [60].

Atlikus RSDA eksperimentą su bulvių, kviečių ir Kollotex kraskmolu, gauti rezultatai buvo labai panašūs į nurodytus literatūroje. Bulvių kraskmolo RSDA kreivės (žr. 37 pav. 1) duomenų analizė rodo, kad ji atitinka B tipo kreivę, ir jos maksimali smailė yra apie $17,16^\circ$ (2θ). Kitos reikšmingos smailės yra prie $5,7^\circ$, $15,04^\circ$, dviguba smailė $22,2^\circ$ ir $23,94^\circ$. Visur literatūroje nurodoma bulvių kraskmolo maksimali smailė apie $17,2^\circ$ [61, 62]. Iš kviečių kraskmolo RSDA kreivės (žr. 37 pav. 2) duomenų matyti, kad ji atitinka A tipo kreivę. Kreivė rodo pirmąją smailę prie $15,04^\circ$, kitą smailę rodo pasidalinusią į dvi dalis $17,18^\circ$ ir $18,08^\circ$, ši dviguba smailė yra intensyviausia. Ir trečioji smailė – $23,34^\circ$. Kollotex kraskmolo RSDA kreivės (žr. 37 pav. 3) atitinka B tipo kreivę. Pagrindinės smailės pagal 2θ yra $5,72^\circ$, $14,9^\circ$, intensyviausia – $17,2^\circ$, dviguba smailė $22,4^\circ$ ir 24° .



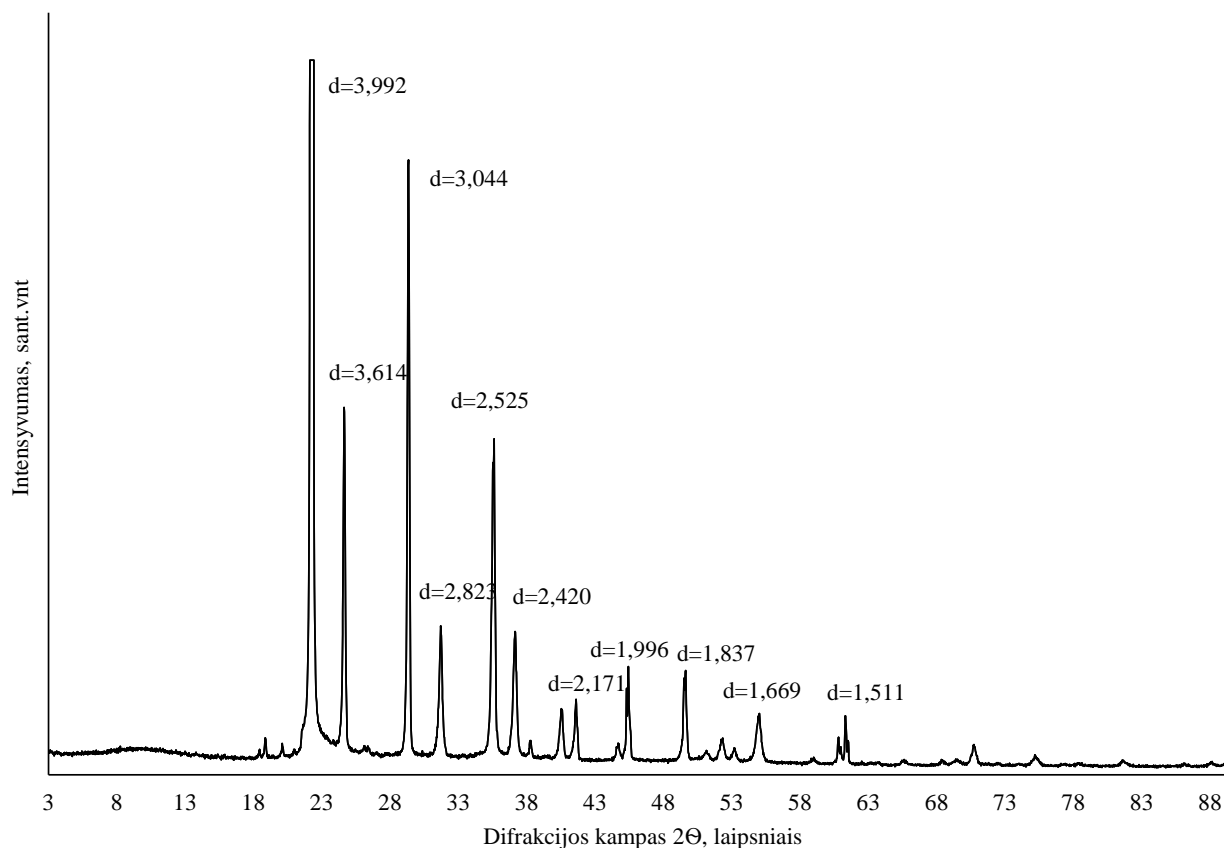
37 pav. RSDA eksperimento kreivės: 1 – bulvių krakmolas, 2 – kviečių krakmolas, 3 – Kollotex krakmolas

Karbamido, padengto bulvių krakmolo plėvele RSDA tyrimas. Iš gautų savybių tyrimų rezultatų matome, kad bulvių krakmolo plėvelė yra patvariausia ir stabiliausia, todėl būtent ji naudojama granuliu padengimui. Dengimui naudotas techninis karbamidas. Iš bulvių krakmolo pagamintas kleisteris naudojamas kaip dengimo medžiaga. Dengimo procesas vykdomas laboratorinėmis sąlygomis: karbamido granulės apvoliojamos krakmolo kleisteryje ir toliau džiovinamos džiovinimo spintoje (<60 °C).

Atliekama karbamido, dengto bulvių krakmolu, granuliu rentgeno difrakcinė analizė, pagal kurią galime nustatyti, kokių kristalinių fazių yra tiriamoje medžiagoje. Kiekvienam kristaliniam junginiui būdingi tam tikro intensyvumo difrakciniai maksimumai (smailės). Įvairiuose žinyuose galime rasti kristalinių junginių etalonines rentgenogramas.

Rentgeno difrakcinės analizės kreivėje (žr. 38 pav.) matomi tam tikri atspindžiai, kai difrakcijos kampas atitinkamai lygus: 22,253°, 24,615°, 29,321°, 35,532° ir t. t. Eksperimentiškai gautos tarpplotkštuminių atstumų d vertės ir linijų intensyvumas I lyginami su

etaloninėmis rentgenogramomis. Tiriamojoje medžiagoje identifikuotas tik karbamidas (žr. 12 lentelė). Natūralūs organiniai polimerai nėra matomi rentgeno difrakcinėje analizėje.



38 pav. Bulvių krakmolu dengto karbamido RSDA

12 lentelė. Bulvių krakmolu dengto karbamido smailių duomenys

<i>Difrakcijos kampas 2θ, laipsniais</i>	<i>d - tarpplaukštuminis atstumas</i>	<i>Intensyvumas</i>	<i>Atitikimas</i>
22,253	3,99162	999	PDF 83-1436 Urea, (karbamidas)
24,615	3,61377	237	
29,321	3,04353	254	
31,675	2,82250	68	
35,532	2,52452	114	
37,117	2,42025	94	
40,521	2,22442	32	
41,562	2,17109	50	
45,407	1,99581	27	
49,576	1,83728	44	
52,324	1,74708	14	
54,973	1,66897	43	
61,309	1,51080	12	
70,663	1,33199	11	
75,216	1,26226	5	

Mechaninės savybės

Buvo tirtos trijų rūšių: bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių mechaninės savybės. Kiekvienos rūšies plėvelių bandinių mechaninės savybės buvo matuojamos 5 – 6 kartus, gauti grafikai ir duomenys pateikti priede (žr. 1 pav. ir 12 lentelė), o išvesti rezultatų vidurkiai pateikti 13 lentelėje. Eksperimento metu fiksuojant įtempimo jėga F_{max} , kuriai esant prasideda deformacijos, yra apskaičiuojami takumo įtempimai ir tempimo stipris prieš nutraukimą. Iš gautų duomenų (žr. 13 lentelė) matome, kad Kollotex krakmolo plėvelės tyrimui fiksuojama didžiausia jėga 1,078 kN/m, taip pat ir tempimo stipris prieš nutraukimą yra didžiausias 6,15 MPa. O mažiausia jėga – 0,605 kN/m fiksuojama kviečių krakmolo plėvelėse, taigi ir tempimo stipris prieš nutraukimą yra mažiausias – 3,3 MPa.

Polimerų plėvelių stiprumas ir deformacinės savybės labai priklauso nuo polimero rūšies, aplinkos temperatūros, drėgmės, deformavimo greičio ir daugelio kitų veiksnių. Plėvelės pagamintos iš Kollotex krakmolo yra stipresnės bei plastiškesnės, tiriant šią medžiagą buvo pastebėta takumo riba 5,54 N/mm², kai santykinė ištįsa buvo apie 45 %. Bulvių krakmolo plėvelės yra stiprios, bet kietesnės.

13 lentelė. Mechaninių savybių eksperimento mėginių vidurkių rezultatai

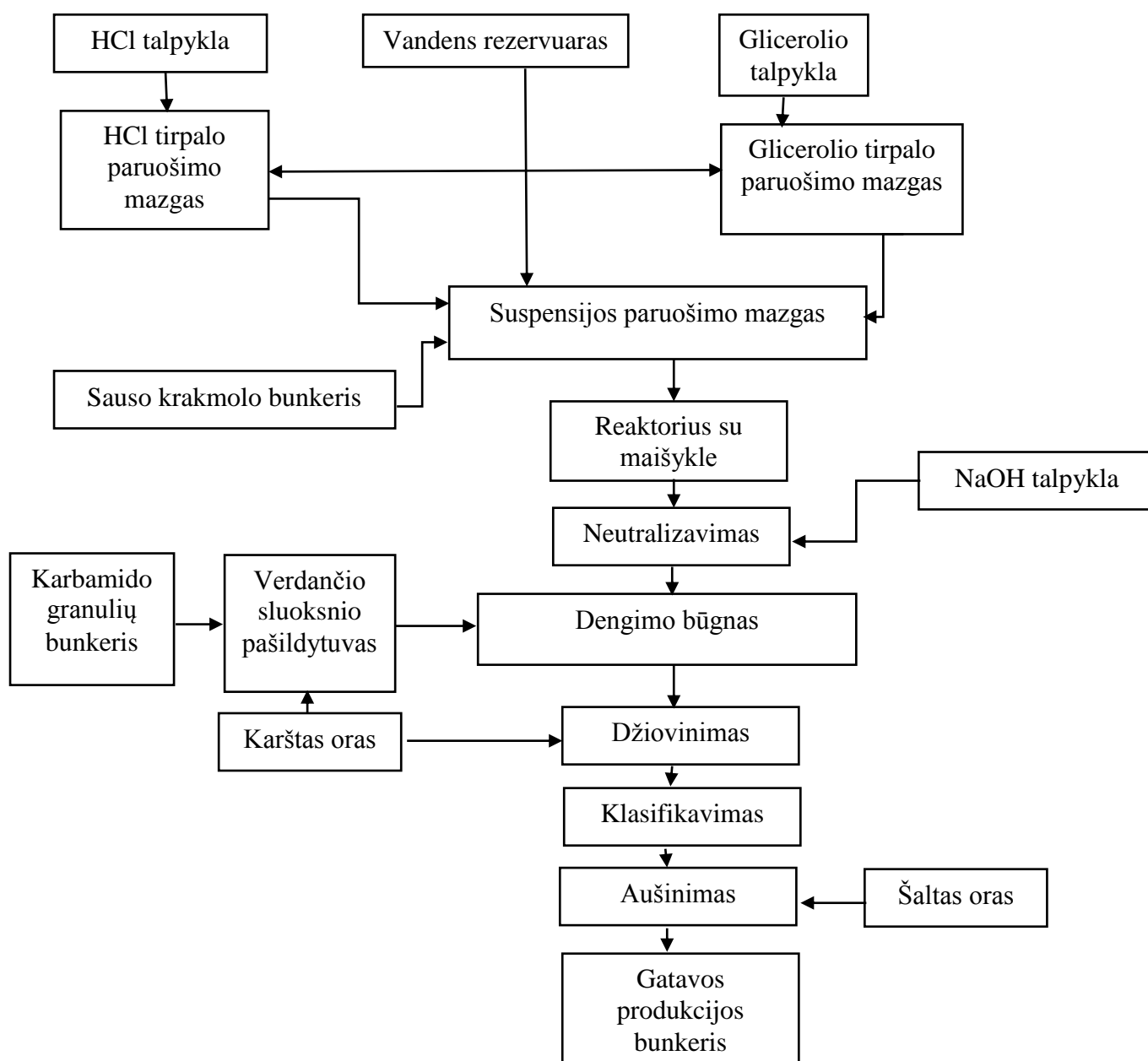
Rūšys	Storis, mm	Skerspjuvio plotas S_0 , mm ²	F_{max} , kN/m	Tempimo stipris prieš nutraukimą, δ_R MPa	Santykinė ištįsa trūkio metu ϵ_B , %
Bulvių krakmolas	0,185	1,938	0,835 ± 0,09	3,67 ± 0,365	36,505 ± 14,414
Kviečių krakmolas	0,17	1,695	0,605 ± 0,024	3,3 ± 0,180	32,62 ± 3,456
Kollotex krakmolas	0,145	1,513	1,078 ± 0,361	6,15 ± 0,589	43,312 ± 13,980

4. TECHNOLOGINĖS REKOMENDACIJOS

Atliktų tyrimų rezultatai suteikia galimybę parengti polimeru dengtų karbamido granulių gamybos technologines prielaidas. Pagrindinės tokios gamybos stadijos būtų:

- krakmolo polimero gavimas;
- karbamido granulių padengimas;
- džiovinimas.

Šiuo būdu gaminant kontroliuojamo veikimo trąšas galime keisti dengiamosios medžiagos storį ir rūšį, nuo jų priklauso maisto medžiagų atpalaidavimo trukmė. Principinė technologinė schema yra pateikta 39 paveiksle, kur nurodytos pagrindinės gamybos stadijos.



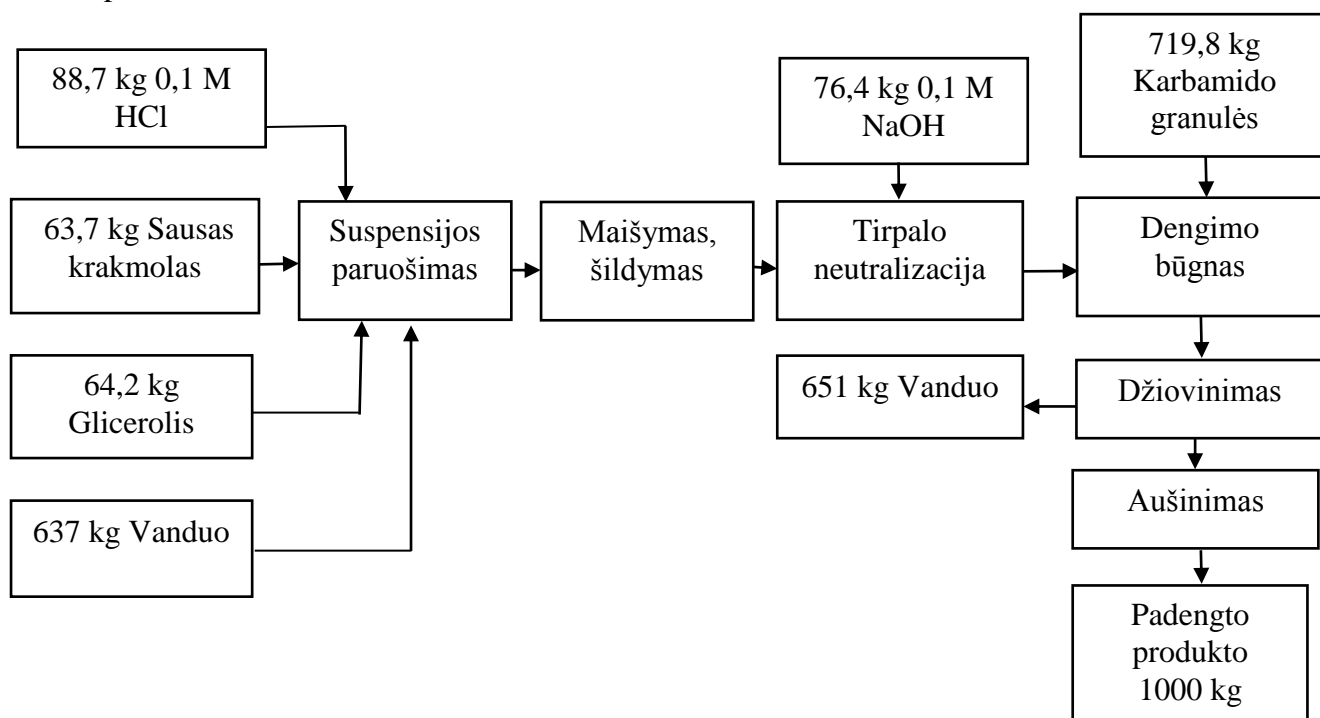
39 pav. Krakmolu padengto karbamido granulių gamybos principinė technologinė schema

Karbamido granulės, kurių dydis tarp 1,7 – 2,9 mm, yra pašildomos verdančio sluoksnio pašildytuve iki 71 – 82 °C temperatūros. Toliau pašildytos karbamido granulės patenka į besisukančią cilindrinę dengimo būgną, kurio viduje horizontaliai per visą ilgį yra išdėstyti purkštukai. Pro šiuos purkštukus dengimo medžiagos tirpalas išpurškiama nepaprastai plonu sluoksniu ant iš anksto pakaitintų karbamido granulių paviršiaus, kur medžiaga tiesiogiai sudaro ištisinę kapsuliuotą membraną. Dengimo medžiaga yra krakmolo kleisteris.

Į suspensijos paruošimo mazgą yra tiekiamas vanduo bei sausas krakmolas iš bunkerio. Koncentruota HCl rūgštis praskiedžiamas vandeniui, gaunamas 0,1 M HCl tirpalas, taip pat paruošiamas ir 50 % glicerolio tirpalas ir abu tirpalai dozuojami į suspensijos paruošimo mazgą. Komponentai sumaišomi ir tiekiami į reaktorių su maišykle, kur gaunamas krakmolo kleisteris. Šiame reaktoriuje palaikoma 100 – 110 °C temperatūra. Dengimo procesas trunka iki tol, kol granulės paviršius padengiamas 40 μm storio sluoksniu arba dengiamoji medžiaga sudaro 13 – 14 % bendro granulės svorio.

Padengtos granulės toliau tiekiamos į džiovyklą, kur džiovinamos gamtinių dujų degimo dujomis arba karštu oru. Išdžiovintas produktas iš džiovyklos byra klasifikavimui į kretilą, kur atskiriama stambi, smulki ir prekinė produkcija. Smulki produkcija gražinama atgal į dengimo būgną, stambi frakcija į atliekų sandėlį. O karšta prekinė frakcija patenka į aušintuvą. Ventilatoriumi pro aušintuvo apačioje esančias angas siurbia šaltą orą. Ventilatoriumi sudaromas oro srautas pakelia granules, kurios intensyviai juda ir “verda”, produktas atvėsta. Iš aušintuvo produktas, kurio temperatūra ne didesnė kaip 40°C, išbyra tolesniam apdorojimui (fasavimui ir kt.).

Atlikti medžiagų balansų skaičiavimai 1000 kg padengto produkto gauti pateikti 40 paveiksle.



40 pav. Medžiagų balansas, gaminant krakmolo polimeru dengtą karbamidą

IŠVADOS

- Atlikus krakmolo plėvelių gavimo, keičiant pradinių komponentų kiekius ir naudojant skirtingų rūšių krakmolą, tyrimus, parinktos optimalios ruošimo sąlygos ir komponentų (krakmolo, vandens, glicerolio, druskos rūgšties bei natrio šarmo) kiekiai.
- Pagamintos iš bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelės buvo plastiškos, patvarios ir mechaniškai pakankamai tvirtos. Mechaninių savybių tyrimas parodė, kad plėvelės pagamintos iš Kollotex krakmolo yra stipresnės bei plastiškesnės, o bulvių krakmolo kietesnės.
- Ištirtas gautųjų plėvelių stabilumas skirtinguose druskų tirpaluose, esant skirtingoms pH vertėms. Nustatyta, kad bulvių krakmolo plėvelės sugėrė mažiausius vandens ir druskų tirpalų kiekius, o Kollotex krakmolo plėvelės – daugiausiai, ypač 10 % NH_4NO_3 tirpalą.
- Atlikti drėgmės sorbcijos tyrimai esant skirtingam santykiniam oro drėgmeniui (66 % ir 95 %). Nustatyta, kad mažiausiai drėgmės sugeria bulvių krakmolo plėvelių bandiniai ir karbamidas, padengtas šios rūšies plėvelės danga. Esant santykiniai oro drėgmei ~66 %, bandinių sugertas drėgmės kiekis yra 4 – 6 kartus mažesnis palyginus su tyrimais, atliktais esant 95 % santykiniai drėgmei.
- Ištirta dangos įtaka karbamido tirpumui, nustatyta, kad karbamido tirpimo greitis priklauso nuo dangos (plėvelės) storio ir prigimties. Karbamido tirpinimo procesas per bulvių krakmolo plėvelę truko ilgiausiai, o trumpiausiai per Kollotex krakmolo plėvelę.
- Atliktas paruoštų krakmolo plėvelių stabilumo tyrimas skirtinguose dirvožemiuose (juodžemyje ir smėlyje), esant skirtingam drėgmės kiekiui. Nustatyta, kad skaidymo (suirimo) procesas buvo lėtesnis smėlyje nei dirvožemyje. Kollotex krakmolo plėvelė suiro labiausiai, o bulvių ir kviečių krakmolo – mažiau.
- Pateiktos rekomendacinės prielaidos dengtųjų trąšų gavimui bei principinė technologinė schema.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. Trenkel M. E. Slow and Controlled release and Stabilized fertilizers. IFA, France, 2010.
2. Paleckienė R., Sviklas A. M. Trašų agrochemija. Metodinė priemonė. KTU Cheminės technologijos fakultetas, 2012.
3. Lapinskas E. Biologinio azoto naudojimo perspektyvos. Mano ūkis. 2009. [žiūrėta 2016 02 25]. Prieiga per internetą: http://www.manoukis.lt/print_forms/print_st_z.php?s=1794&z=82
4. Sempeho S. I. et al. Meticulous overview on the controlled release fertilizers. Journal – Advances in Chemistry. 2014.
5. Trenkel M. E. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. IFA, Paris, 1997.
6. Shaviv A. Controlled release fertilizers. IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, IFA, Germany, 2005.
7. Mayer H. Nutrient release patterns of controlled release fertilizers used on the ornamental horticulture industry of South Florida. University of Florida. 2010.
8. Sarah P. Landels. Enhanced-Efficiency Fertilizers: World Market Update. Ag Industries Research & Consulting, Inc, IFA, Rio de Janeiro, Brazil. 2013.
9. Sarah P. Landels. Global update on slow – release fertilizers. AgIndustries Research & Consulting, Inc, IFA, California, 2003.
10. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 1, 2007. [žiūrėta 2016 01 18]. Prieiga per internetą: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527316043_c01.pdf
11. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, sixth edition. Electronic release, 1998.
12. Sartain J. B. Food for turf: Slow – release nitrogen. University of Florida. 2016.
13. Azeem B., KuShaari K., Zakaria B. Man, Basit A., Thanh T.H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. Journal of Controlled release 181 11-21, Malaysia, 2014.
14. Carson L., Ozores-Hampton M. Description of enhanced – efficiency fertilizers for use in vegetable production. EDIS, publication #HS1247. [žiūrėta 2016 02 18]. Prieiga per internetą: <http://edis.ifas.ufl.edu/hs1247>
15. Weiss P. J., Meisen A. Laboratory studies on sulphur-coating urea by the spouted bed process. The Canadian journal of chemical engineering. Vol. 61., 1983.
16. Sulfur informatikon services [Internete]. [žiūrėta 2016 02 18]. Prieiga per internetą: <http://sulfur.nigc.ir/en/sulfuruses/agricultural/sulfurfertilizers/elementalsulfurfertilizers/sulfurcoatedurea%29>

17. Douglass F. Jacobs. //Variation in Nutrient Release of Polymer-Coated Fertilizers. National proceedings: Forest and Conservation Nursery Associations. Charleston, NC, 2004.
18. Shaviv A. //Advances in Controlled Release of Fertilizers. Journal - Advances in Agronomy, 71:1-49, 2000.
19. Shoji S., Kanno H. Use of polyolefin – coated fertilizers for increasing fertilizer efficiency and reducing nitrate leaching and nitrous oxide emissions. Fertilizer Research 39: 147 – 152, 1994.
20. Salman O. A. Polyethylene – coated urea. 1. Improved storage and handling properties. Ind. Eng. Chem. Res. 28 (5),1989.
21. Abedi – Koupai J., Varshosaz J. Mesforoosh M. & Khoshgoftarmanesh A. H. Controlled release of fertilizer microcapsules using ethylene vinyl acetate polymer to enhance micronutrient and water use efficiency. Journal of Plant Nutrition, 35:8,1130-1138, 2012.
22. Hansen L. I., Minneapolis, Minn. Slow release fertilizer with a plurality of epoxy/polyester resin coatings. United States Patent 3259482, 1965.
23. Graves L. R. Urea-formaldehyde resin composition and method of preparation thereof. United States Patent 5674971 A. 1995.
24. Quingshan LI et al. Synthesis and performance of polyurethane coated urea as slow/controlled release fertilizer. Journal of Wuhan University of technologies-Mater. Sci. Ed. Vol. 27. 2012.
25. Wu L., Liu M. Preparation and properties of chitosan – coated PK compound fertilizer with controlled – release and water – retention. Journal – Carbohydrate polymers 72, 240-247. 2008.
26. Rychter P. et al. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. Journal – Carbohydrate polymers 137 127-138. 2016.
27. Han X. et al. Controlled release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. Journal – Desalination 240 21-26. 2009.
28. Chen L. et al. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-oligo (L-lactid). Journal – Carbohydrate polymers 72, 342-348. 2008.
29. Modor plastics. Thermoset vs. Thermoplastics. [žiūrėta 2016 02 28]. Prieiga per internetą: <http://www.modorplastics.com/thermoset-vs-thermoplastics>
30. Steven Green V. and Stott D. E.. Polyacrylamide: A review of the use, effectiveness and cost of a soil erosion control amendment. Sustaining the Global Farm, 1999.
31. Mukerabigwi J. F. Et al. Urea fertilizer coated with biodegradable polymers and diatomite for slow release and water retention. J. Coat. Technol. Res., 12(6) 1085-1094, 2015.

32. Laurinavičius V. Organinė ir bioorganinė chemija. Vilnius, 2002 .
33. Food info. Starch. [žiūrėta 2016 02 28]. Prieiga per internetą: <http://www.food-info.net/uk/carbs/starch.htm>
34. Lu D. R., Xiao C. M., Xu S.J.. Starch-based completely biodegradable polymer materials. Express polymer letters Vol.3, No 6 366-375. 2009.
35. Virtual Chembook. Starch-Iodine. [žiūrėta 2016 02 28]. Prieiga per internetą: <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/548starchiodine.html>
36. Starch Structure. Chapter 1. [žiūrėta 2016 02 28]. Prieiga per internetą: <http://cerealchemistry.aaccnet.org/doi/pdf/10.1094/1891127012.001>
37. BeMiller J., Whistler R. //Starch: Chemistry and Technology. Food science and technology, International Series. Third edition. 2009.
38. Sarwono A., Man Z. B, M. Azmi Bustarn. Effect of urea and borate on water uptake of urea modified tapioca starch film. Journal of applied science and agriculture. 9(1):95-101, 2014.
39. Tongdeesontorn et al. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. Chemistry central journal 5:6, 2011.
40. F. M. Fakhouri et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated red crimson grapes. Postharvest biology and technology 109 57-64. 2015.
41. Y. H. Lum et al. Characterization of urea encapsulated by biodegradable starch-PVA-glycerol. J polym environ 21:1083-1087. 2013.
42. Перри Дж.. Справочник инженера химика. I том. СССР, 1969.
43. Saberi B. et al. Water sorption isotherm of pea starch edible films and prediction models. Foods, 2015.
44. Mikro dializės kapsulės QuixSep® instrukcija.
45. Briassoulis D., Dejean C. Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics Part I. Biodegradation in soil. J Polymer Environ 18:384-400, 2010.
46. Leja K., Lewandowicz G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. Polish J. of environ. Stud. Vol. 19, No. 2, 255-266. 2010.
47. LST ISO 1390:2005. Dirvožemio kokybė. pH nustatymas.
48. Davidson M. W., Mortimer Abramowitz. Optical Microscopy.. [žiūrėta 2016 03 28] Prieiga per internetą: <http://www.olympusmicro.com/primer/microscopy.pdf>
49. Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Vadovėlis. Kaunas, 2007.

50. Zhang Q.-X. et al. Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer* 48, 7193 – 7200. 2007.
51. Torres F. G. et al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of biological macromolecules* 48, 603-606. 2011.
52. Makuška R. Polimerų tyrimo metodai. Metodinė priemonė. VU Chemijos fakultetas, 2012.
53. Mickevičius D. Cheminės analizės metodai, 1 dalis. Vilnius, 1998.
54. Royal society of chemistry. Making plastic of potato starch. [žiūrėta 2016 02 28] Prieiga per internetą: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001741/making-plastic-from-potato-starch?cmpid=CMP00005255>
55. Bates F. L., French D., Rundle R. E. Amylose and Amylopectin content of starches Determined by their iodine complex formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 65(2), 142-148. 1943.
56. Coater. [žiūrėta 2016 02 28] Prieiga per internetą: <http://www.rkprint.co.uk/wp-content/uploads/2011/01/KControlCoater.pdf>
57. Ostrauskaitė J., Gražulevičius J. V. Polimerinių atliekų grįžtamasis perdirbimas. KTU, 2012.
58. Organinė chemija. (žiūrėta 2016 02 28) Prieiga per internetą: <http://santara.vma.liedm.lt/mod/page/view.php?id=316>
59. Wang et al. Starch: as simple as A, B, C? *Journal of experimental botany*, Vol. 49, No. 320, pp. 481-502, 1998.
60. BeMiller J., Whister R. *Starch: Chemistry and technology*. Third edition. 2009
61. Mali S. et al. //Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate polymers* 50, 379 -386. 2002.
62. Tuberosum S. L. *Starch isolated from potato tubers*. Fruits, vegetables and food processing. India, 2013

CV

Vardas, pavardė: Rugilė Klimakova
Gimimo data: 1991–05–29
Gimimo vieta: Kėdainiai
Mokykla: Kėdainių „Ryto“ vidurinė mokykla
Studijos: 2010–2014 metai KTU Cheminės technologijos ir
inžinerija bakalauro studijos.
2014 – 2016 metai KTU Chemijos inžinerijos magistro
studijos.

PRIEDAI

1 lentelė. Bulvių krakmolo plėvelės tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbcija	Po absorbcijos	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	H ₂ O	0,018	0,025	0,39
2		5% NH ₄ NO ₃	0,017	0,029	0,71
3		10% NH ₄ NO ₃	0,016	0,033	1,06
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,03	0,67
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,016	0,032	1,00
6		5% KNO ₃	0,016	0,026	0,63
7		10% KNO ₃	0,016	0,033	1,06
1	60	H ₂ O	0,018	0,028	0,56
2		5% NH ₄ NO ₃	0,017	0,032	0,88
3		10% NH ₄ NO ₃	0,015	0,032	1,13
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,034	0,89
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,016	0,034	1,13
6		5% KNO ₃	0,016	0,029	0,81
7		10% KNO ₃	0,016	0,033	1,06
1	90	H ₂ O	0,018	0,028	0,56
2		5% NH ₄ NO ₃	0,017	0,032	0,88
3		10% NH ₄ NO ₃	0,016	0,037	1,31
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,035	0,94
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,016	0,034	1,13
6		5% KNO ₃	0,016	0,03	0,88
7		10% KNO ₃	0,016	0,035	1,19
1	120	H ₂ O	0,018	0,029	0,61
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,034	0,89
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,045	1,50
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,036	1,00
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,04	1,22
6		5% KNO ₃	0,018	0,035	0,94
7		10% KNO ₃	0,018	0,041	1,28
1	150	H ₂ O	0,018	0,031	0,72
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,036	1,00
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,046	1,56
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,038	1,11
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,015	0,036	1,40
6		5% KNO ₃	0,015	0,030	1,00
7		10% KNO ₃	0,018	0,043	1,39
1	180	H ₂ O	0,018	0,033	0,83
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,037	1,06
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,048	1,67
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,039	1,17
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,044	1,44
6		5% KNO ₃	0,018	0,039	1,17
7		10% KNO ₃	0,018	0,044	1,44

2 lentelė. Kviečių krakmolo plėvelės tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbcija	Po absorbcijos	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	H ₂ O	0,017	0,03	0,76
2		5% NH ₄ NO ₃	0,016	0,039	1,44
3		10% NH ₄ NO ₃	0,017	0,054	2,18
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,044	1,44
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,051	1,83
6		5% KNO ₃	0,018	0,045	1,50
7		10% KNO ₃	0,018	0,056	2,11
1	60	H ₂ O	0,017	0,035	1,06
2		5% NH ₄ NO ₃	0,016	0,041	1,56
3		10% NH ₄ NO ₃	0,017	0,058	2,41
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,044	1,44
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,019	0,055	1,89
6		5% KNO ₃	0,018	0,045	1,50
7		10% KNO ₃	0,018	0,056	2,11
1	90	H ₂ O	0,017	0,035	1,06
2		5% NH ₄ NO ₃	0,016	0,042	1,63
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,065	2,61
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,047	1,61
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,019	0,061	2,21
6		5% KNO ₃	0,018	0,048	1,67
7		10% KNO ₃	0,018	0,058	2,22
1	120	H ₂ O	0,018	0,037	1,06
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,049	1,72
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,066	2,67
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,048	1,67
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,06	2,33
6		5% KNO ₃	0,018	0,052	1,89
7		10% KNO ₃	0,018	0,058	2,22
1	150	H ₂ O	0,018	0,039	1,17
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,052	1,89
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,069	2,83
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,017	0,048	1,82
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,063	2,50
6		5% KNO ₃	0,018	0,054	2,00
7		10% KNO ₃	0,018	0,061	2,39
1	180	H ₂ O	0,018	0,043	1,39
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,055	2,06
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,072	3,00
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,052	1,78
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,066	2,67
6		5% KNO ₃	0,018	0,057	2,17
7		10% KNO ₃	0,018	0,063	2,50

3 lentelė. Kollotex krakmolo plėvelės tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Nr.	Trukme, min	Tirpalas	Prieš absorbcija	Po absorbcijos	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	H ₂ O	0,012	0,022	0,83
2		5% NH ₄ NO ₃	0,012	0,026	1,17
3		10% NH ₄ NO ₃	0,013	0,042	2,23
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,013	0,027	1,08
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,012	0,039	2,25
6		5% KNO ₃	0,013	0,031	1,38
7		10% KNO ₃	0,013	0,036	1,77
1	60	H ₂ O	0,011	0,023	1,09
2		5% NH ₄ NO ₃	0,012	0,028	1,33
3		10% NH ₄ NO ₃	0,013	0,045	2,46
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,013	0,031	1,38
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,012	0,04	2,33
6		5% KNO ₃	0,012	0,03	1,50
7		10% KNO ₃	0,013	0,039	2,00
1	90	H ₂ O	0,011	0,024	1,18
2		5% NH ₄ NO ₃	0,012	0,03	1,50
3		10% NH ₄ NO ₃	0,013	0,049	2,77
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,013	0,033	1,54
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,012	0,043	2,58
6		5% KNO ₃	0,012	0,033	1,75
7		10% KNO ₃	0,013	0,042	2,23
1	120	H ₂ O	0,018	0,04	1,22
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,048	1,67
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,069	2,83
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,051	1,83
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,065	2,61
6		5% KNO ₃	0,018	0,054	2,00
7		10% KNO ₃	0,018	0,062	2,44
1	150	H ₂ O	0,018	0,042	1,33
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,052	1,89
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,07	2,89
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,017	0,051	2,00
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,068	2,78
6		5% KNO ₃	0,018	0,056	2,11
7		10% KNO ₃	0,018	0,062	2,44
1	180	H ₂ O	0,018	0,045	1,50
2		5% NH ₄ NO ₃	0,018	0,054	2,00
3		10% NH ₄ NO ₃	0,018	0,075	3,17
4		5% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,055	2,06
5		10% CO(NH ₂) ₂	0,018	0,07	2,89
6		5% KNO ₃	0,018	0,058	2,22
7		10% KNO ₃	0,018	0,065	2,61

4 lentelė. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš vandens ($\approx 98\%$)

Paros	Bulvių krakmolo plėvelė su karbamidu		Bulvių krakmolo plėvelė		Kviečių krakmolo plėvelė su karbamidu		Kviečių krakmolo plėvelė		Kollotex krakmolo plėvelė su karbamidu		Kollotex krakmolo plėvelė		Karbamidas	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
0	4,05	0	1,007	0	4,101	0	1,103	0,0	4,644	0	1,571	0	3,006	0
2	4,485	10,7	1,222	21,4	4,588	11,9	1,331	20,7	5,306	14,3	1,855	18,1	3,059	1,76
3	4,697	16,0	1,229	22,0	4,767	16,2	1,346	22,0	5,494	18,3	1,901	21,0	3,103	3,23
4	4,906	21,1	1,236	22,7	4,944	20,6	1,356	22,9	5,692	22,6	1,921	22,3	3,16	5,12
7	5,532	36,6	1,257	24,8	5,475	33,5	1,385	25,6	6,285	35,3	1,98	26,0	3,329	10,75
8	5,751	42,0	1,294	28,2	5,624	37,1	1,414	28,2	6,506	40,1	1,986	26,4	3,481	15,80
9	5,847	44,4	1,293	28,4	5,344	30,3	1,426	29,3	6,628	42,7	1,99	26,7	3,575	18,93
10	5,884	45,3	1,271	26,2	5,276	28,7	1,409	27,7	6,48	39,5	1,962	24,9	3,638	21,02
11	5,901	45,7	1,281	27,2	5,323	29,8	1,411	27,9	6,41	38,0	1,963	25,0	3,737	24,32

5 lentelė. Drėgmės sorbcijos tyrimas virš natrio nitrito (≈66 %)

Paros	Bulvių krakmolo plėvelė su karbamidu		Bulvių krakmolo plėvelė		Kviečių krakmolo plėvelė su karbamidu		Kviečių krakmolo plėvelė		Kollotex krakmolo plėvelė su karbamidu		Kollotex krakmolo plėvelė		Karbamidas	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
0	3,682	0	0,692	0	4,141	0	1,182	0	4,157	0	1,171	0	3,006	0
2	3,791	3,0	0,746	7,8	4,287	3,5	1,269	7,4	4,305	3,6	1,271	8,5	3,006	0,00
3	3,806	3,4	0,75	8,4	4,307	4,0	1,281	8,4	4,321	3,9	1,282	9,5	3,006	0,00
4	3,811	3,5	0,751	8,5	4,313	4,2	1,283	8,5	4,323	4,0	1,284	9,6	3,008	0,07
7	3,825	3,9	0,755	9,1	4,33	4,6	1,288	9,0	4,328	4,1	1,288	10,0	3,015	0,30
8	3,861	4,9	0,754	9,0	4,346	5,0	1,286	8,8	4,33	4,2	1,285	9,7	3,035	0,96
9	3,834	4,1	0,745	7,7	4,316	4,2	1,277	8,0	4,335	4,3	1,286	9,8	3,032	0,86
10	3,844	4,4	0,748	8,1	4,321	4,3	1,278	8,1	4,344	4,5	1,277	9,1	3,026	0,67
11	3,838	4,2	0,745	7,7	4,306	4,0	1,273	7,7	4,339	4,4	1,275	8,9	3,039	1,10
14	3,855	4,7	0,75	8,4	4,331	4,6	1,282	8,5	4,368	5,1	1,284	9,6	3,043	1,23
16	3,888	5,6	0,759	9,7	4,34	4,8	1,29	9,1	4,373	5,2	1,285	9,7	3,037	1,03

6 lentelė. Lūžio rodiklio – karbamido koncentracijos priklausomybės duomenys

Koncentracija, %	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Lūžio rodiklis
0	1,334	4	1,34
1	1,336	5	1,341
2	1,337	8	1,346
3	1,338	10	1,349

7 lentelė. Bulvių krakmolo plėvelių tyrimo su tirpinimo kapsule duomenys

Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- -tracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- tracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- tracija, %
Plėvelės storis 87μm			Plėvelės storis 123μm			Plėvelės storis 171μm		
0	1,334	0	0	1,334	0	0	1,334	0
10	1,3345	0,25	10	1,3345	0,25	10	1,3345	0,25
20	1,335	0,5	20	1,3345	0,25	20	1,3345	0,25
30	1,335	0,5	30	1,3345	0,25	30	1,3345	0,25
40	1,335	0,5	40	1,335	0,5	40	1,335	0,5
50	1,3355	0,75	50	1,335	0,5	50	1,335	0,5
60	1,3375	2,5	60	1,335	0,5	60	1,335	0,5
70	1,34	4	70	1,335	0,5	70	1,335	0,5
80	1,341	5	80	1,3355	0,75	80	1,3355	0,75
90	1,344	6,75	90	1,336	1	90	1,3355	0,75
100	1,345	7,25	100	1,337	2	100	1,336	1
110	1,3455	7,75	110	1,3385	3,25	110	1,337	2
120	1,346	8	120	1,34	4	120	1,3385	3,25
			130	1,342	5,5	130	1,3385	3,25
			140	1,342	5,5	140	1,34	4
			150	1,343	6,25	150	1,342	5,5
			160	1,345	7,25	160	1,342	5,5
			170	1,345	7,25	170	1,343	6,25
			180	1,346	8	180	1,345	7,25
						190	1,3455	7,75
						200	1,346	8

8 lentelė. Kviečių krakmolo plėvelių tyrimo su tirpinimo kapsule duomenys

Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- -tracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- tracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- tracija, %
Plėvelės storis 92μm			Plėvelės storis 112μm			Plėvelės storis 135μm		
0	1,334	0	0	1,334	0	0	1,334	0
10	1,334	0	10	1,334	0	10	1,334	0
20	1,3345	0,25	20	1,3345	0,25	20	1,3345	0,25
30	1,3345	0,25	30	1,3345	0,25	30	1,3345	0,25
40	1,3345	0,25	40	1,3345	0,25	40	1,3345	0,25
50	1,335	0,5	50	1,335	0,5	50	1,335	0,5
60	1,336	1	60	1,335	0,5	60	1,335	0,5
70	1,337	2	70	1,335	0,5	70	1,335	0,5
80	1,34	4	80	1,335	0,5	80	1,335	0,5
90	1,346	8	90	1,3355	0,75	90	1,3355	0,75
			100	1,337	2	100	1,336	1
			110	1,339	3,5	110	1,3385	3,25
			120	1,34	4	120	1,339	3,5
			130	1,344	6,75	130	1,34	4
			140	1,346	8	140	1,344	6,75
						150	1,346	8

9 lentelė. Kollotex krakmolo plėvelių tyrimo su tirpinimo kapsule duomenys

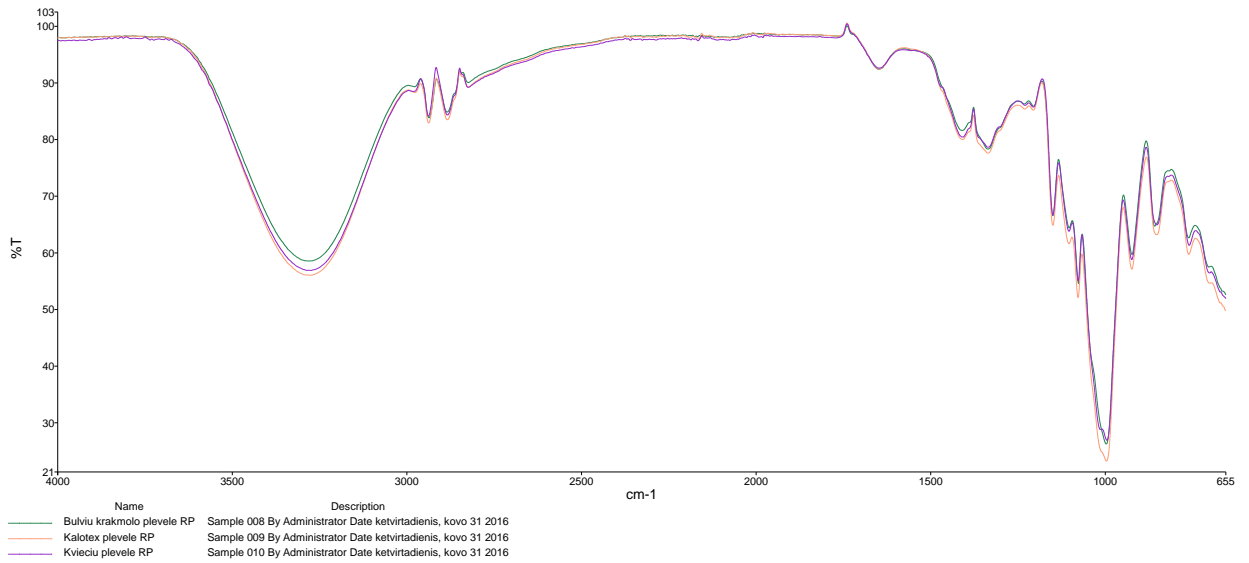
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- -tracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncen- tracija, %
Plėvelės storis 108 μm			Plėvelės storis 124 μm		
0	1,334	0	0	1,334	0
10	1,335	0,5	10	1,335	0,5
20	1,34	4	20	1,3375	0,75
30	1,346	8	30	1,339	3,5
			40	1,346	8

10 lentelė. Krakmolo plėvelių biologinio skaidymo dirvožemyje tyrimo duomenys

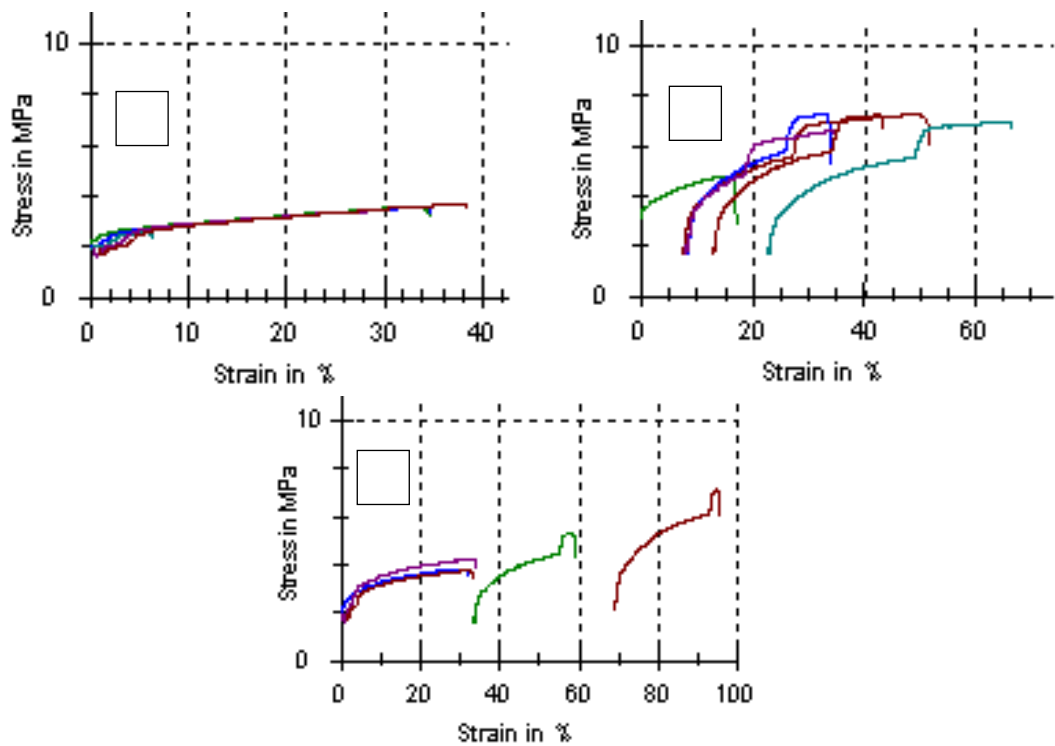
Paros	Bulvių krakmolo			Kviečių krakmolo			Kollotex krakmolo		
	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %
0	0,0778	0,0778	0,0	0,0781	0,0781	0,0	0,0782	0,0782	0,0
3	0,0772	0,0679	12,0	0,0783	0,0673	14,0	0,0778	0,0714	8,6
6	0,0778	0,063	19,0	0,0777	0,0642	17,4	0,0782	0,0664	14,7
10	0,0759	0,0602	20,7	0,0775	0,06	22,6	0,0778	0,0581	25,7
13	0,0768	0,0508	33,9	0,0778	0,0569	26,9	0,0779	0,0477	38,7
17	0,0763	0,0472	38,1	0,0781	0,0478	38,8	0,0782	0,042	46,1
20	0,0769	0,045	41,8	0,0782	0,0456	41,7	0,0781	0,038	51,4
24	0,0774	0,0401	48,2	0,0782	0,0403	48,5	0,0782	0,0314	59,8
28	0,0787	0,039	50,4	0,0781	0,0377	51,7	0,0782	0,0226	71,1
31	0,0777	0,0376	51,6	0,0781	0,0334	57,2	0,0782	0,0187	76,1

11 lentelė. Krakmolo plėvelių biologinio skaidymo smėlyje tyrimo duomenys

Paros	Bulvių krakmolo			Kviečių krakmolo			Kollotex krakmolo		
	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %	Plėvelės svoris prieš biodegradaciją, g	Plėvelės svoris po biodegradacijos dirvožemyje, g	Masės sumažėjimas, %
0	0,1006	0,1006	0,0	0,1006	0,1006	0,00	0,1006	0,1006	0,0
2	0,1006	0,086	14,5	0,1006	0,1006	21,57	0,1006	0,0777	22,8
5	0,1006	0,0729	27,5	0,1007	0,1006	34,89	0,0999	0,0674	32,5
8	0,1004	0,0655	34,8	0,0999	0,1007	41,61	0,1006	0,0625	37,9
12	0,1001	0,0502	49,9	0,1007	0,0999	64,46	0,1005	0,0398	60,4
16	0,1	0,0208	79,2	0,1006	0,1007	79,74	0,1001	0,0185	81,5
21	0,1006	0,0144	85,7	0,0999	0,1006	88,77	0,1001	0,0075	92,5
26	0,0999	0,0073	92,7	0,1007	0,0999	93,69	0,0999	0,005	95,0
32	0,1007	0,0059	94,1	0,1006	0,1007	94,74	0,1007	0,0048	95,2



1 pav. Bulvių, kviečių ir Kollotex krakmolo plėvelių IR spektrai



2 Pav. Eksperimento metu gautos įtempimų – deformacijos kreivės skirtingų krakmolo rūšių:
 1 – kviečių krakmolas, 2 – Kollotex krakmolas, 3 – bulvių krakmolas

12 lentelė. Mechaninių savybių eksperimento duomenys: 1 – 7 Nr. bulvių krakmolo, 8 – 13 Nr. Kollotex krakmolo, 15 – 20 Nr. kviečių krakmolo

Nr	a0 mm	b0 mm	S0 mm ²	L0 mm	F _{max} kN/m	σ ₀ MPa	σ ₁ MPa	ε ₁ %	σ ₂ N/mm ²	ε ₂ %	E _{Med} N/mm ²	E _{Med-Suavinta} N/mm ²	W _{Break} Nmm	W _{Break} /V MJ/m ³
1	0,17	8,8	1,496	50,00	-	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-
2	0,16	10,6	1,696	65,70	0,57	3,56	3,08	34,57	-	-	-60,06	-60,06	126,21	1,13
3	0,17	9,9	1,683	66,14	0,61	3,57	3,28	33,87	-	-	-61,70	-61,70	122,62	1,10
4	0,17	10,4	1,768	71,84	0,44	2,56	2,20	4,37	-	-	-58,23	-58,23	21,61	0,17
6	0,18	10,17	1,831	57,85	0,62	3,43	3,32	27,46	-	-	-65,09	-65,09	94,73	0,89
7	0,17	8,8	1,496	63,32	0,62	3,67	3,52	34,58	-	-	-59,32	-59,32	109,76	1,16
8	0,18	10,5	1,89	50,57	1,31	7,27	6,01	51,71	-	-	23,36	23,36	251,27	2,63
9	0,1	10,3	1,03	51,25	0,48	4,78	2,81	16,17	-	-	-43,42	-43,42	42,56	0,81
10	0,09	10,9	0,981	50,57	0,65	7,26	5,20	32,12	-	-	28,23	28,23	70,50	1,42
11	0,2	10,7	2,14	50,77	1,39	6,97	6,59	63,48	5,54	45,34	8,70	8,70	260,58	2,40
12	0,2	10	2	50,60	1,32	6,60	6,30	30,86	-	-	42,98	42,98	146,94	1,45
13	0,1	10,4	1,04	50,72	0,72	7,24	6,65	38,39	5,80	28,42	21,77	21,77	88,47	1,68
15	0,16	11,11	1,616	50,71	1,03	7,11	6,01	95,64	6,07	91,91	3,15	3,15	115,97	1,42
16	0,17	11	1,889	50,73	0,92	5,34	4,16	58,08	4,40	53,05	5,02	5,02	97,26	1,02
17	0,2	10,36	2,2	51,56	0,81	3,83	3,46	29,88	-	-	-37,45	-37,45	126,38	1,11
18	0,17	10	1,761	50,73	1,09	6,18	5,09	-4,85	-	-	-6,98	-6,98	115,80	1,30
19	0,17	10	1,7	51,54	0,72	4,22	3,72	30,08	-	-	-47,01	-47,01	108,23	1,24
20	0,24	10,27	2,465	53,12	0,89	3,73	3,34	27,98	-	-	-46,73	-46,73	136,69	1,04