



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Agnė Ščiukienė**

**LĖTAI VEIKIANČIŲ AZOTO – FOSFORO TRĄŠŲ**  
**GAVIMAS IR ANALIZĖ**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

Doc. dr. Rasa Paleckienė

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**LĖTAI VEIKIANČIŲ AZOTO – FOSFORO TRAŠŲ  
GAVIMAS IR ANALIZĖ**

Baigiamasis magistro darbas  
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**Vadovas**

Doc. dr. Rasa Paleckienė

**Recenzentas**

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

**Darbą atliko**

Agnė Ščiukienė

**KAUNAS, 2016**



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

Cheminės technologijos

(Fakultetas)

**Agnė Ščiukienė**

(Studento vardas, pavardė)

**Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)**

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Lėtai veikiančių azoto – fosforo trąšų gavimas ir analizė“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Agnės Ščiukienės**, baigiamasis darbas tema „Lėtai veikiančių azoto – fosforo trąšų gavimas ir analizė“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir 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.

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę 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. vasario mėn. 8 d.

2016 m. balandžio mėn. 26 d.

## MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

*Išduota studentui Agnei Ščiukienei*

1. Darbo tema: *Lėtai veikiančių azoto-fosforo trąšų gavimas ir analizė*
2. Darbo tikslas: *išanalizuoti sudėtinių trąšų, gaminamu ekstruzijos būdu, gavimo ir jų padengimo tirpumą mažinančia danga, gavimo dėsningumus, savybes bei įvertinti trąšų tirpumo sulėtinimo procesą.*
3. Darbo sudėtinės dalys:
  - *Įvadas.*
  - *Literatūros apžvalga.*
  - *Medžiagos ir metodai.*
  - *Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas.*
  - *Rekomendacijos.*
  - *Išvados.*
  - *Literatūros sąrašas.*

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

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. **birželio** mėn. **2** d.

Vadovas: \_\_\_\_\_

(vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_

(parašas, data)

Užduotį gavau: \_\_\_\_\_

(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_

(parašas, data)

## TURINYS

SANTRAUKA .....	6
SUMMARY .....	7
SANTRUMPOS .....	8
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS .....	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS .....	10
ĮVADAS .....	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	12
1.1 Lėtai veikiančios azoto trąšos .....	14
1.2 Lėtai veikiančių trąšų klasifikavimas ir gamyba .....	15
1.3 Dengtosios lėtai veikiančios trąšos .....	18
1.4 Presuotosios trąšos .....	20
1.5 Dangos iš natūralios kilmės gamtinių stambiamolekulinių junginių .....	24
1.6 Amonio hidrofosfatas .....	28
1.7 Darbo tikslas ir uždaviniai .....	30
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA .....	31
2.1 Naudotos medžiagos .....	31
2.2 Tyrimų metodikos .....	31
2.2.1 Amoniakinio azoto nustatymas Kjeldal'io metodu .....	31
2.2.2 Fosforo nustatymas fotokolorimetriniu būdu .....	32
2.2.3 Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė .....	32
2.2.4 Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė .....	33
2.2.5 Kitos analizės .....	33
2.2.6 Polimerinių plėvelių gavimas .....	34
3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	35
3.1 Naudotos žaliavos analizė .....	35
3.2 Plėvelių stabilumo nustatymas .....	36
3.3 Rišamųjų medžiagų (polivinilo acetato) savybių tyrimas .....	40
3.4 Trąšų lazdelių gamyba laboratorinėmis sąlygomis ir jų savybių tyrimas .....	47
3.5 Trąšų lazdelių padengimas polimerine danga ir jų tirpumo tyrimas .....	49
4. REKOMENDACIJOS .....	55
4.1 Technologinės dengtųjų trąšų lazdelių gamybos prielaidos .....	55
IŠVADOS .....	57
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	58
PRIEDAI .....	60
CV .....	66

Ščiukienė, Agnė. Lėtai veikiančių azoto – fosforo trąšų gavimas ir analizė. *Magistro baigiamasis darbas / vadovas doc. dr. Rasa Paleckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.*

Mokslo kryptis ir sritis: Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *azotas, fosforas, dengtosios lėto veikimo trąšos, lazdelės, ekstruzija.*

Kaunas, 2016. 66 p.

## SANTRAUKA

Šio tiriamojo darbo tikslas – eksperimentiškai išanalizuoti sudėtinių trąšų, gaminamų ekstruzijos būdu, gavimo ir jų padengimo tirpumą mažinančia medžiaga dėsningumus. Analizuojama galimybė gaminti kompleksines trąšas presuojant ir padengiant danga, kuri mažina maistinių medžiagų tirpumą, ir jų savybes, išplėsti konkrečių trąšų asortimentą.

Atliktas sulėtinto tirpumo trąšų paviršiaus padengimui skirtų plėvelių eksperimentinis sudėties parinkimas naudojant įvairius komponentus nevienodais kiekiais/santykiais. Nustatytos dangos paruošimo optimalios sąlygos, atlikta žaliavų ir gautų kompozicijų žaliavų cheminę ir instrumentinę analizę.

Ekstruzijos būdu pagamintos trąšų lazdelės ir nustatytos optimalios trąšų lazdelių gavimo sąlygos bei įvertintos savybės: pH, drėgmės kiekis. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad drėgmės kiekis produkte nepriklauso nuo pradinės žaliavų drėgmės, bandinių pH vertės yra neutralios.

Atlikti vandens sorbcijos tyrimai esant skirtingam santykiniam oro drėgniui 90 % ir 66 %. Nustatyta, kad mažiausiai drėgmės sugeria trąšos gamintos naudojant didesnę drėgmės kiekį, jos ilgiau džiūsta, bet masė yra plastiškesnė ir lazdelės gaunasi geriau supresuotos. O daugiausiai drėgmės sugeria trąšų lazdelės, gamintos su mažesniu drėgmės kiekiu. Sorbuojamos drėgmės kiekis priklauso nuo bandinio suspaudimo.

Naudojant amonio hidrofosfatą ekstruzijos būdu pagamintos trąšų lazdelės, kurios padengtos paruošta kompozicija iš Kollotex krakmolo su 5, 10 ir 20 % PVA priedu. Trąšų lazdelės padengtos dangomis su skirtingu priedo kiekiu sugeria daug mažiau drėgmės už nedengtas esant santykiniam oro drėgniui 90 %.

Ištirta dangos įtaka trąšų lazdelių tirpumui. Pastebėta, kad esant didesniai polimerinės dangos masės kiekiui maistinės medžiagos (azotas, fosforas) yra atpalaiduojamos lėčiau. Taip pat esant ilgesnei išlaikymo trukmei atpalaiduojamas didesnis maistinių medžiagų kiekis.

Ščiukienė, Agnė. *Production And Analysis Of Slow Release Nitrogen And Phosphorus Fertilizers: Master's thesis* / supervisor assoc. dr. Rasa Paleckienė. The Faculty of chemical technology, Department of physical and inorganic chemistry, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Chemical engineering

Key words: *nitrogen, phosphorus, coated slow release fertilizers, sticks, extrusion.*

Kaunas, 2016. 66 p.

## SUMMARY

The object of the research work - experimental analysis of compound fertilizers produced by extrusion, and investigation of solubility-reducing coating material effects. The possibility of production of compacted and coated complex fertilizers with reduced nutrient solubility was analyzed and their characteristics was investigated to expand the range of specific fertilizers.

Films for coating slow release fertilizers of various composition were prepared and optimal ratios of raw materials were determined as well as conditions of their preparation. Chemical and instrumental analysis was used to evaluate raw materials and finished products.

Extruded fertilizer sticks were prepared and their properties were assessed: pH, moisture content. The results suggest that the moisture content of the product does not depend on the initial moisture content of raw materials, sample pH is neutral.

Water sorption studies at different relative humidity (90 and 66 %) were carried out. Raw materials with higher moisture content resulted in forming of lowest moisture absorbing fertilizer. They have longer drying time, but the mass is more plastic and fertilizer stick comes out better compressed. Fertilizers produced from raw materials with the lowest moisture content had the highest sorption capacity for moisture. It was determined that sorbed moisture content depends on the sample compression.

Ammonium phosphate fertilizer sticks were prepared with different Kollotex starch coatings (5, 10 and 20 % of PVA was added during production). Coated sticks absorbs less moisture as compared to non-coated samples at 90 % relative humidity.

The influence of the coating on fertilizer sticks solubility was examined. It is noted that with the higher coat weight the nutrients (nitrogen, phosphorus) are released more slowly. Also at longer dwell time more nutrients is released.

## SANTRUMPOS

**AGF** – anhidridogliukozės fragmentas

**CDU** – krotonilaldehido dikarbamidas (angl. *Crotonaldehyde diurea*)

**CF** – formaldehidas

**CRF** – kontroliuojamo veikimo trąšos (angl. *control-release fertilizers*)

**DAP** – amonio hidrofosfato  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ir amonio dihidrofosfato  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  mišinys, kuriame dominuoja amonio hidrofosfas  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

**IBDU** – dikarbamido izobutilaldehidas

**LVT** – lėtai veikiančios trąšos

**L5** – lazdelė su 5 % PVA priedu

**L10** - lazdelė su 10 % PVA priedu

**L20** - lazdelė su 20 % PVA priedu

**MAP** – amonio hidrofosfato  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ir amonio dihidrofosfato  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  mišinys, kuriame dominuoja amonio dihidrofosfatas  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

**NL** – nedengta lazdelė

**PCF** – polimerais dengtos trąšos (angl. *polimer coated fertilizers*)

**PS** – polisacharidas

**PSCF** – siera ir polimerais dengtos trąšos (angl. *polimer-sulphur coated fertilizers*)

**PVA** – polivinil acetato dispersija D51/10

**RLC** – reakcingo sluoksnio dangos (angl. *reactionary layer coating*)

**SCU** – siera dengtas karbamidas (angl. *sulphur coated urea*)

**SRF** – lėtai veikiančios trąšos (angl. *slow-release fertilizers*)

**UF** – karbamido formaldehidas (angl. *urea formaldehyde*)

**XRD** – difrakcinė rentgeno analizė



## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Lėtai veikiančių trąšų rinka pasaulyje .....	14
2 pav. Granulės pjūvis .....	18
3 pav. Azoto atpalaidavimo per polimerinę dangą mechanizmas .....	19
4 pav. Presuotų trąšų formų pavyzdžiai.....	22
5 pav. Amilozės ir amilopektino erdvinės formulės.....	26
6 pav. Amonio hidrofosfato granulės ir molekulinės sudėtis .....	29
7 pav. Maišyklės modelis .....	34
8 pav. Techninio DAP rentgeno difrakcinė kreivė .....	35
9 pav. Plėvelės iš Kollotex krakmolo su skirtingu PVA priedu .....	37
10 pav. Krakmolo plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai.....	38
11 pav. Krakmolo su glicerinu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai .....	38
12 pav. Krakmolo su želatina ir glicerinu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai .....	39
13 pav. Krakmolo su 5 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai.....	39
14 pav. Krakmolo su 10 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai.....	39
15 pav. Krakmolo su 20 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai.....	40
16 pav. Netirpintos plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu IR spektras .....	42
17 pav. Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta H <sub>2</sub> O IR spektras .....	43
18 pav. Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta DAP tirpale IR spektras.....	44
19 pav. Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta MAP tirpale IR spektras .....	45
20 pav. Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta AS tirpale IR spektras.....	46
21 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 90 %)......	48
22 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 90 %)......	48
23 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 66 %)......	48
24 pav. Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 66 %)......	48
25 pav. Dengtų lazdelių drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 90 % ) .....	49
26 pav. DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (N kiekis, %) .....	51
27 pav. DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kiekis, %).....	51
28 pav. Tirpalų koncentracijos kitimas .....	52
29 pav. Trąšų (DAP) bandinio, padengto krakmolo plėvelė su tam tikru PVA priedo kiekiu rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė: A – L5; B – L10; C – L20 .....	53
30 pav. Padengtų polimeru sudėtinių trąšų lazdelių gamybos principinė technologinė schema .....	55

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Augalų tręšimui rekomenduojamos lazdelių normos .....	22
2 lentelė. Trašų lazdelių asortimentas.....	24
3 lentelė. Amilopektino ir amilozės kiekiai krakmoluose .....	25
4 lentelė. Amonio hidrofosfato kokybės rodikliai .....	28
5 lentelė. Trašų lazdelių gamybos komponentai ir jų kiekiai .....	34
6 lentelė. Trašų žaliavų cheminės analizės rezultatai .....	35
7 lentelė. Plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu masės pokytis.....	41
8 lentelė. Cheminės analizės metu gauti azoto ir fosforo kiekiai .....	50

## IVADAS

Iš bendro specialiųjų trąšų asortimento galima išskirti presuotąsias trąšas (lazdelės, tabletės), kuriose maisto medžiagų tirpumas (veikimas) yra sulėtinamas dėl trąšų pavidalo. Šių trąšų paviršiaus padengimas leidžia dar labiau sulėtinti maisto medžiagų tirpumą ir prailginti trąšų veikimą. Priklausomai nuo trąšose esančių maisto medžiagų kiekio ir santykio, skiriasi jų paskirtis ir vartojimas.

Lėtai veikiančios trąšos naudojamos mažais kiekiais ir todėl gali būti vadinamos specialiosiomis. Vis didėja dengtų lėtai veikiančių trąšų paklausa. Dengtos trąšos, ypač dengtos polimerais, buvo sparčiausiai augantis segmentas lėtai veikiančių trąšų rinkoje ir toliau augs sparčiau nei kitos lėtai veikiančių trąšų rūšys. Prognozuojama, kad 2012 – 2017 metų laikotarpyje šių trąšų paklausa ir toliau didės maždaug 2 % kasmet, ypač daržininkystėje ir sodininkystėje.

Presuotoms trąšoms gaminti naudojami komponentai, kurie tarpusavyje nesąveikauja, neturi pašalinių kenksmingų priemaišų t.y. amonio salietra, amonio sulfatas, paprastas ir dvigubas superfosfatas, diamoniofosfatas, kalio chloridas bei sulfatas, karbamidas, amofosas, sulfoamofosas ir kiti. Šie pradiniai komponentai turi turėti minimalų kiekį drėgmės. Trąšų kokybę, jų cheminę sudėtį ir fizikinę būseną daugeliu atvejų sąlygoja cheminiai procesai, kurie vyksta maišant trąšas. Trąšų kokybė priklauso nuo komponentų reagavimo tikimybės, taip pat nuo drėgmės ir aplinkos temperatūros. Padidėjus temperatūrai ir aplinkos drėgmei cheminių reakcijų tarp sudarančių trąšas komponentų greitis didėja, o trąšų kokybė blogėja.

Norint gauti kokybiškus mišinius, reikia tinkamai parinkti pradinius komponentus, nes netinkamai parinkus gali pablogėti produkto savybės arba dėl cheminės sąveikos sumažėti maisto medžiagų. Todėl prieš gaminant trąšas reikia naudotis specialiomis sumaišymo diagramomis, lentelėmis arba komponentų suderinamumą vertinti eksperimentiškai.

Siekiant praplėsti specialiųjų trąšų asortimentą šiame darbe analizuota galimybė ekstruzijos būdu pagaminti sudėtines trąšas ir jas padengti maisto medžiagų tirpimą sumažinančia danga bei ištirti jų savybes.

## 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Trąšos – medžiagos, įterptos į dirvožemį, didina augalams reikalingų maisto medžiagų kiekį bei gerina fizikines ir chemines dirvožemio savybes, kas teigiamai veikia augalų augimą bei derliaus kiekį. Trąšos, pagal prigimtį, skirstomos į neorganines, organines ir organines mineralines. Taip pat skirstomos pagal juose esančių maisto medžiagų kiekį [1,2]:

- ❖ paprastos, tai trąšos savo sudėtyje turinčios tik vieną makroelementą;
- ❖ sudėtinės trąšos, kurių sudėtyje yra keletą makroelementų ir kartais mikroelementų;
- ❖ mikroelementinės, tai trąšos savo sudėtyje turinčios tik mikroelementus.

Pagal agregatinę būseną trąšos skirstomos į kietas ir skystas.

Apie 5 % pasaulyje pagaminamų trąšų yra sunaudojama daržovėms ir vaismedžiams tręšti. Jų tręšimas yra specifinis. Trąšų kokybę, cheminę sudėtį ir fizikinę būseną daugeliu atveju sąlygoja cheminiai procesai, kurie vyksta maišant trąšas sudarančius komponentus, taip pat mišinio drėgmė ir aplinkos temperatūra [2,3].

Augalų augimui būtini šie elementai: C, H, N, O, P, S, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B ir Co. Didelę įtaką taip pat turi Na, Cl ir Si. Ekonomiškai tikslinga naudoti trąšas, kuriose yra subalansuotas makro (N, P, K) – ir mikroelementų (Fe, B, Mn, Cu, Zn, Mo, Co) kompleksas. Tręšimo efektas priklauso ne tik nuo trąšų asortimento: maisto medžiagų kiekio, jų santykio, fizikinių cheminių savybių, bet ir nuo to, kiek augalai įsisavina trąšų per visą vegetaciją, ypač jų intensyvaus augimo laikotarpiu [3,4].

Tręšiant – atsiranda daug nuostolių, prarandant augalų augimui reikalingas maisto medžiagas, tai amonio druskas, nitratus, karbamidą ir kt. Greitai tirpdami dėl denitrifikacijos/garavimo ir išplovimo iš dirvos (daugiausiai tinka azotui), dėl lietaus, gruntinių ir paviršinių vandenų, kurie patenka į melioracijos griovius, užteršia upes, ežerus, sukeldami nemažų ekologinių problemų. Trąšų pramonėje yra kuriamos specialiosios trąšos ir jų modifikacijos, tam kad pilnai arba dalinai sumažinti nuostolius, tai [2]:

- ❖ lėtai veikiančios / kontroliuojamo poveikio trąšos,
- ❖ nitrifikacijos ir ureazės inhibitoriais stabilizuotos trąšos.

Tam, kad būtų pasiektas sulėtintas maisto medžiagų įsisavinimas trąšose, naudojamos [5]:

- cheminės medžiagos, kurių tirpumas vandenyje dėl cheminės struktūros nedidelis, ir jos pasisavinamos skaidant mikroorganizmams;
- maisto medžiagos, pasisavinamos per dengtą granulės paviršių (dengtosios trąšos);
- maisto medžiagos pasisavinamos per granulės membraną, kuri gali būti ir netirpi (kapsuliuotos trąšos);

- maisto medžiagos yra matricoje, kuri gali būti ir padengta;
- maisto medžiagos gali būti pasisavinamos lėtai dėl trąšų fizinio pavidalo (supergranulės, briketai, tabletės ir pan.).

Vienas iš svarbiausių elementų augalų mityboje yra azotas. Daugelis tradicinių azoto trąšų (amonio salietra, amonio sulfatas, karbamidas) naudojamų intensyvioje žemdirbystėje yra greitai tirpstančios ir jose esantis azotas – greitai atpalaiduojamas. Tokių trąšų vartojimas sukelia pavojų augalams, nes dėl staigaus ir didelio maisto medžiagų koncentracijos padidėjimo galimas „apdeginimas“. Todėl sulėtinto veikimo azoto trąšų naudojimas yra praktiškesnis, nes maistinės medžiagos išsiskiria palaipsniui. Dažniausiai sulėtinto veikimo trąšoms gaminti naudojamos didelės koncentracijos azoto trąšos – karbamidas. Tačiau aktualus ir kitų greitai tirpstančių azoto junginių tirpumo sulėtinimas. Puiki žaliava lėtai veikiančioms trąšoms gauti būtų amonio hidrofosfatas (DAP), kuris savo sudėtyje turi 18 % N. Diamonio fosfatas yra koncentruota azoto-fosforo trąša, subalansuota ir neutrali, gerai tirpstanti vandenyje. Ją galima naudoti visų tipų dirvose, visoms lauko, sodo, daržo ir gėlynų kultūroms tręšti [6,7].

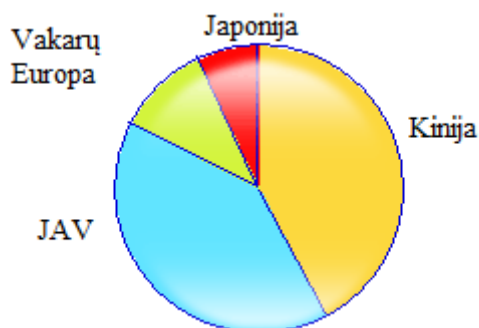
## 1.1 Lėtai veikiančios azoto trąšos

Lėtai veikiančios azoto trąšos – tai medžiagos, kurios jų sudėtyje esamą azotą atpalaiduoja lėtai. Jos naudingos tada, kai nepageidautina, kad dirvoje vienu metu būtų didelė azoto koncentracija dėl galimo azoto išplovimo arba staigaus augalų augimo. Todėl yra žinoma, kad apie 30 – 40 % trąšų yra prarandama dėl dirvos struktūros ir meteorologinių bei klimatinių sąlygų. Skirtingų trąšų azoto atpalaidavimo mechanizmas skiriasi. Tinkamam trąšų parinkimui konkrečiai situacijai svarbu žinoti kaip vyksta azoto išsiskyrimas iš kiekvienos medžiagos. Azoto išsiskyrimas iš mažo tirpumo junginių, pvz.: mangano amonio fosfato paaškinamas mažu tirpumu vandenyje, o išsiskyrimas iš organinių medžiagų priklauso nuo greičio, kuriuo mikroorganizmai suskaido jas. Visos sulėtinto veikimo azoto trąšos yra pakankamai brangios ir naudojamos tik aukštos kokybės derliui gauti. Paprastesni junginiai gali būti padengti mažai tirpiomis medžiagomis (polimerais, vaškais) ir tada tirpimo greitis priklauso nuo dengiančios medžiagos pralaidumo greičio [7].

Dengtosios trąšos yra lengviau pagaminamas produktas. Vienas iš pagrindinių jų privalumų yra, kad keičiant dangos storį galima keisti įsisavinimo greitį. Dengimui gali būti naudojamos įvairios medžiagos: sintetiniai cheminiai preparatai, arba įvairios organinės medžiagos. Pagrindiniai dengtųjų LVT trūkumai yra šie [2]:

- brangesnės žaliavos;
- sudėtingesni technologiniai procesai;
- dengimo medžiagos yra brangesnės negu pačios trąšos;
- nedidelis įrengimų našumas.

Lėtai veikiančių trąšų populiarumas pasaulyje auga. LVT rinkoje vyraujančių regionų pasiskirstymas pateiktas 1 paveiksle.



1 pav. Lėtai veikiančių trąšų rinka pasaulyje [8]

Didžiąją dalį lėtai veikiančių trąšų rinkos užima Jungtinės Amerikos valstijos bei Kinija. Kinijoje trąšų suvartojimas gerokai išaugo per pastaruosius metus – 12,8 %. Prognozuojama, kad lėtai veikiančių trąšų rinka turėtų augti iki 5 % per metus. Šiek tiek mažesnę dalį rinkos užima Vakarų Europa ir Japonija.

Kontroliuojamo ir lėto veikimo trąšos tapo viena iš sparčiausiai augančių pramonės šakų Kinijoje per pastaruosius penkerius metus. Sparčiai augant Kinijos ekonomikai, tapo būtinybė gerinti trąšų efektyvumą, didinti derlių ir mažinti trąšų poveikį aplinkai. Nuo 2009 iki 2014 metų kontroliuojamo ir lėtai veikiančių trąšų suvartojimas augo kasmet vidutiniškai apie 30 %. Lėtai veikiančių ir kontroliuojamo veikimo trąšų didžiausia gamintoja ir vartotoja yra Kinija.

Galima išvelgti tendenciją, jog vis daugiau naudojamos dengtos kontroliuojamo veikimo trąšos. Dengtosios trąšos, ypač polimerinėmis medžiagomis, yra sparčiausiai auganti kontroliuojamo veikimo trąšų rūšis rinkoje, negu kito tipo trąšos. Šios trąšos yra veiksminga alternatyva tradicinėms trąšoms dėl savo ekologiškumo, išteklių taupymo ir darbo jėgos taupymo savybių. Tačiau dėl jų aukštos kainos, palyginti su įprastomis trąšomis, jų naudojimas vis dar yra mažas [8].

## 1.2 Lėtai veikiančių trąšų klasifikavimas ir gamyba

Lėtai veikiančios (angl. *slow-release fertilizers* - SRF) trąšos, kuriose maisto medžiagos yra tokiuose cheminiuose junginiuose arba tokio fizinio būvio, kad patyrę augalą yra įsisavinamos per tam tikrą laiką: visą vegetacijos periodą arba ir ilgiau. Maisto medžiagos daug lėčiau tirpsta.

Jos dar vadinamos „protingos“ (angl. „*intelligent*“) trąšomis. Yra parenkamos tokios sudėties, kurios reikia augalui viso augimo laikotarpiui. Šios trąšos atitinka tris pagrindinius idealių trąšų rodiklius [9,10]:

- 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.

Maisto medžiagas iš lėtai veikiančių trąšų augalai pasiima palaipsniui. Tai pasiekama ne dėl nedidelio medžiagų tirpumo, bet ir mažo jų skilimo greičio į augalų pasisavinamus junginių jonus dirvoje. Kai kurie junginiai suskyla tik dirvožemio bakterijų veikimo dėka.

Lėtai veikiančios trąšos dažniausiai skirstomos į šiuos keturis tipus [9,10,11]:

1. *Organiniai – mažo azoto tirpumo junginiai.* Jie skirstomi į bioskalius junginius, kurių pagrindą sudaro karbamido ir aldehido kondensacijos produktai, tokie kaip karbamido-formaldehidas (CF), ir chemiškai skalūs junginiai, tokie kaip izo-butilen dikarbamidas (IBDU).

2. *Padengtos / kapsuliuotos trąšos.* Juose maistinių medžiagų išsiskyrimą kontroliuoja fizikinis barjeras. Tokios trąšos gali būti branduoliai arba granulės, padengtos hidrofobiniais polimerais arba matricos tipo, kur tirpus aktyvus komponentas tolygiai pasiskirstęs, kas riboja trąšos išsiplovimą iš granulės. Tokios trąšos toliau gali būti skirstomos į trąšas padengtais organiniais polimerais, termoplastikais arba dervomis ir į trąšas padengtas neorganinėmis mineralinės kilmės medžiagomis, tokiomis kaip siera. Medžiagos, iš kurių daromos matricos, toliau skirstomos į hidrofobines medžiagas (poleolefinai, gumos) ir polimerus formuojančius gelius (kartais vadinamais hidrogeliais), kurie hidrofiliniai iš prigimties ir mažina trąšos tirpumą, dėl mažo savo paviršiaus ploto.

3. *Neorganiniai mažo tirpumo junginiai.* Tokios trąšos yra metalų amonio fosfatui ( $MgNH_4PO_4$ ) ir dalinai apdorota rūgštinti fosfatinė uoliena.

4. *Trąšos, gaminamos kaip nešiklius naudojant gamtinius ir sintetinius ceolitus.*

Dvi svarbiausios lėtai veikiančių trąšų grupės atsižvelgiant į jų gamybos procesą, yra šios:

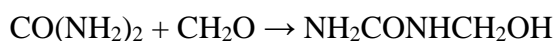
- karbamido ir karbamido – aldehido kondensacijos produktai;
- padengtos arba kapsuliuotos trąšos.

Pagrindiniai karbamido ir karbamido – aldehido kondensacijos produktai yra šie:

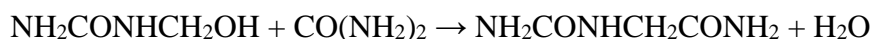
- karbamido formaldehidas (UF);
- dikarbamido isobutilinidas (IBDU);
- krotonilaldehido dikarbamidas (CDU).

Karbamido formaldehidas yra daugiausiai naudojamas lėtai veikiančių trąšų rinkoje, kiti kondensacijos produktai yra ne taip plačiai naudojami dėl didesnių gamybos išlaidų.

Karbamido formaldehidas (UF) – 38% N [2,12]. Tai viena iš seniausių ir populiariausių lėtai veikiančių azoto trąšų, pirmą kartą gauta 1936 metais. Karbamido – formaldehidas gaunamas veikiant karbamidą formaldehidu silpnai rūgštinėje terpėje. Gaunamas kelių komponentų mišinys, įskaitant nesureagavusį karbamidą ir keletą karbamido turinčių junginių. Rūgščios kondensacijos tirpale pirmas produktas yra metilokarbamidas:



Šis junginys greitai tirpsta vandenyje ir greitai hidrolizuojasi dirvožemyje. Atskilus vandeniui, metilokarbamidas jungiasi su karbamidu virsta metilendikarbamidu:



Metilendikarbamidas, jungdamasis su metilokarbamidu virsta polimetilenkarbamidu  $(NH_2CONH(CH_2NHCONH))_n \cdot CH_2NHCONH_2$ , kuris vandenyje netirpsta, bet hidrolizuojasi.



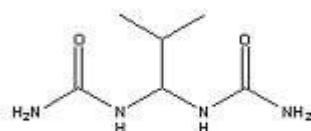
Azoto išsiskyrimo nustatymui iš UF produktų, jie skirstomi:

- šaltame vandenyje tirpus azotas, kuris ištirpsta 25°C temperatūros vandenyje, ir yra greitai įsisavinamas;
- šaltame vandenyje netirpus azotas – ta azoto dalis, kuri lieka neištirpusi vandenyje, esant 25°C temperatūrai;
- karštame 100°C temperatūros vandenyje tirpus azotas;
- karštame 100°C temperatūros vandenyje netirpus azotas;
- aktyvumo indeksas, nusako trąšų lėto veikimo charakteristiką
- vandenyje netirpus azotas, tai ta azoto dalis, kuri lieka neištirpusi šaltame vandenyje.
- azoto kiekis, ištirpęs vandenyje per septynias dienas, esant 95°C temperatūrai.

Gautos medžiagos, azoto atpalaidavimo greitis priklauso nuo jos sudarančių komponentų santykio. Azotas iš karbamido iškart pereina į dirvą, o UF sudėtingi karbamido turintys junginiai turi iš pradžių būti suardyti mikroorganizmais ir tik paskui azotas gali patekti į dirvą. Dėl mikroorganizmų azoto atpalaidavimas iš UF priklauso nuo temperatūros ir dirvos drėgnumo. Kai kurie UF per mėnesį išskiria tik 6-7 % azoto, kurio turi savo sudėtyje.

Kadangi azoto atpalaidavimo iš UF greitis pakankamai mažas, į dirvą turi būti įterptas didelis jo kiekis, kad aprūpinti dirvą pakankamu kiekiu azoto.

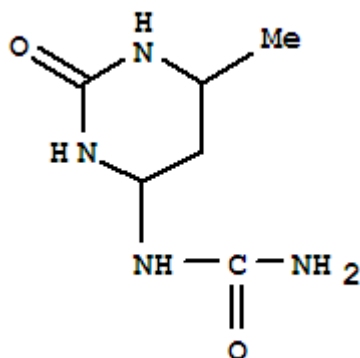
Dikarbamido izobutilaldehidais (IBDU) – 32 % N [2,12]. Jis formuojamas veikiant karbamidą izobutilaldehidais.



IBDU granulių dydis ir kietumas yra svarbūs parametrai azoto atpalaidavimo greičiui iš granulės sumažinti. Azoto atpalaidavimo greitis iš mažos IBDU granulės gali būti lygus atpalaidavimo greičiui iš gryno karbamido. Didelėms IBDU granulėms dirvos drėgnumas ir temperatūra turi įtakos azoto atpalaidavimui. Mikroorganizmų poveikis neturi jokios įtakos šiam procesui, todėl azoto atpalaidavimas vyksta ir žemose temperatūrose. Azotas iš IBDU tampa prieinamas augalams hidrolizės metu.

Teorinis azoto kiekis yra 32,18 %, iš šio kiekio 90 % yra netirpus. Šis netirpus azoto kiekis palaipsniui virsta amonio jonais ir nitratais dirvožemio bakterijų pagalba. Azoto išsiskyrimas iš šio junginio labai priklauso nuo drėgmės, temperatūros ir pH.

Krotonilaldehido dikarbamidas (CDU) – 32,5 % N [2,12]. Gaunamas reaguojant karbamidui su acetaldehidu, kaip katalizatorių naudojant rūgštį.

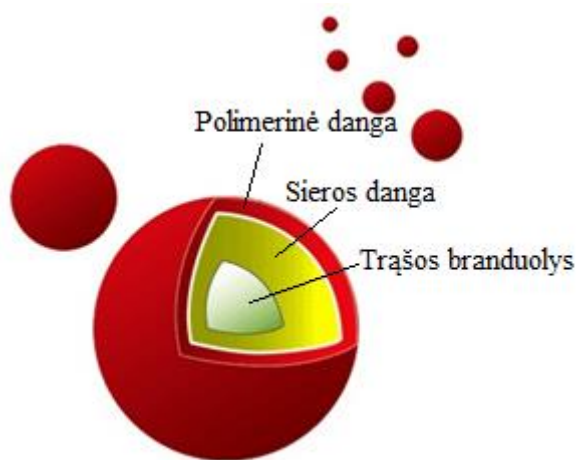


Junginys turi žiedinę struktūrą. Azotas iš CDU tampa prieinamas po junginio hidrolitinio ir mikrobinio apdorojimo. Atpalaidavimas priklauso nuo granulės dydžio, temperatūros, drėgmės kiekio dirvoje ir pH.

Simetriniai triazonai susidaro reaguojant karbamidui, amoniakui ir formaldehidui. Pagrindinis šių junginių komponentas yra triazonas susidedantis iš trijų atominių žiedų, trijose iš kurių yra N atomai. Savo sudėtyje trąša turi 28 % N, parduodama skystame pavidale, rekomenduojama kaip trąša durpėms tręšti, t. y. substratams gaminti.

### 1.3 Dengtosios lėtai veikiančios trąšos

*Trąšos dengtos neorganinėmis dangomis (SCU)* [9,11,13], tokiomis kaip siera. Sieros danga yra nepralaidi membrana, kuri lėtai skyla per mikrobiologinius, cheminius ir fizinius procesus. Azoto koncentracija taip pat ir kitų maistinių medžiagų išleidimas priklauso nuo dangos ir granulės storio.

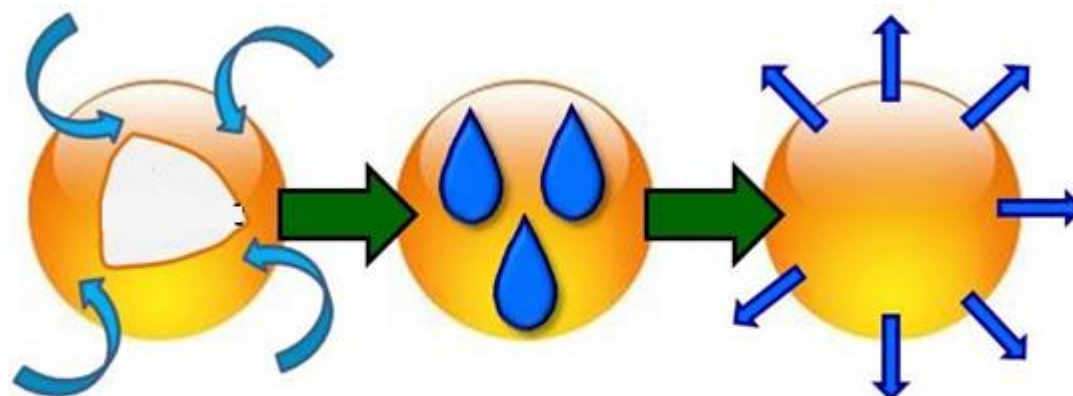


2 pav. Granulės pjūvis [9]

Karbamido derinys su siera yra „tobulas“ pasirinkimas, nes karbamidą (46 % N) yra labai koncentruotas, todėl dengimas siera sumažina azoto kiekį iki 30 – 40 %, sieros membrana sumažina karbamido išplovimą, amoniako garavimą, taip pat siera yra pigus produktas ir vertinga antrinė maistinė medžiaga.

*Polimerais dengtos trąšos (PCF)* [9,11,13], tai techniškai moderniausias padengimo būdas suteikiantis geriausią granulės apsaugą ir užtikrinantis aukščiausią maistinių medžiagų veiksmingumą, azoto išsiskyrimas iš PCF granulės priklauso nuo drėgmės difuzijos pro dangą ir azoto šaltinio tirpimo granulės viduje.

Dangoms naudojami termoplastiniai polimerai (dervos). Dangos pritaikomos skirtingiems pagrindams įskaitant karbamidą, diamonio fosfatą, kalio sulfatą, kalio chloridą ir amonio nitratą. Atpalaidavimą kontroliuojantis medžiagos, tokios kaip etilen-vinil acetatas ir PAM pridedami į dangą, kad pasiekti norimų difuzijos charakteristikų, kai dangos storis lieka panašus skirtingiems produktams. Kadangi didelę reikšmę PCF turi difuzija, tai azoto išlaisvinimas daugiausiai priklauso nuo temperatūros.



Vandens prasiskverbimas      Azoto tirpimas granulės viduje      Azoto atpalaidavimas per polimerą

**3 pav.** Azoto atpalaidavimo per polimerinę dangą mechanizmas [11]

*Siera ir polimerais padengtos trąšos (PSCF)* [9,11], tai hibridiniai produktai susidedantys iš vidinės sieros ir išorinės polimero dangos. Šita trąšų rūšis buvo sukurta tam, kad turėti tas pačias charakteristikas kaip ir PCF, bet už sumažintą kainą. Siera naudojama kaip pagrindinė danga dėl jos mažos savikainos. Priešingai nuo granulės, izoliuotos vašku gaminant SCU atveju, PSCF polimerai sukuria vientisą membraną, pro kurią difunduoja vanduo ir maisto medžiagos. Polimero pralaidumas vandeniui kontroliuoja vandens difuziją iš granulės. Dviejų dangų kombinacija duoda geresnį kainos ir pelno santykį, negu produktai su viena sieros arba polimero danga. PSCF parodė puikų granuliu atsparumą abrazyviniam poveikiui ir

transportavimui. Kadangi granulių išorinė danga yra polimeras, jis nepalieka riebaluotų dėmių ant panaudotos įrangos.

Maisto medžiagų atpalaidavimo iš PSCF granulių mechanizmas yra difuzijos ir kapiliarų saveika. Vanduo geriau iš pradžių turi difunduoti per polimerinį sluoksnį. Difuzijos greitis kontroliuojamas polimerinio sluoksnio storio ir sudėtimi. Kai vanduo patenka į granulės polimeras/siera sluoksnį, užpildęs sieros nevienalytiškumus ir kapiliarus jis pradeda tirpinti branduolį.

*Reakcingo sluoksnio dangos (RLC)* [13]. Jos savyje apjungia du reakcingus monomerus, kai jais vienu metu dengiamos trąšos granulės. Šita reakcija sukuria ultra-ploną membraninę dangą, kuri kontroliuoja azoto atpalaidavimą osmosine difuzija. Gauti produktai, tai apsauginiu sluoksniu padengtos skirtingos trąšos, kurių dalelių dydis gali būti skirtingas. Karbamido atveju danga sudaro 1,5 iki 15 % visos granulės masės. Toks padengimo procesas leidžia naudoti ultra-plonus, žemos kainos, membranines dangas, kurios išskiria šią technologiją iš daugelių PCF. Kitas RLC privalumas - gamybos procesas kainuoja mažiau negu daugelis kitų komercinių polimerinių dangų technologijų.

Dangos storis nulemia azoto difuzijos greitį ir trukmę iš RLC produktų. RLC dengtas karbamidas su 4 % dangos (44 % N) atpalaiduoja azotą dvigubai greičiau ir per pus mažesnę laiką negu 8 % danga (42 % N) [].

*Matricos pagrindo trąšos* [9]. Jau keletą metų atliekami bandymai paruošti SRF sumaišant augalams reikalingos maisto medžiagas su medžiagomis, kurios sulėtina jų tirpumo greitį. Šitam tikslui buvo naudojami įvairios medžiagos: guma, gelio-pagrindo medžiagos ir termoplastiniai polimerai. Nė vieni iš jų neturėjo CRFs savybių. Buvo sukurtas produktas, kurį sudaro gelio-pagrindo matrica, patalpinta į mažą konteinerį su anga. Produktas leidžia modeliuoti idealų išsiskyrimo greitį, bet nebuvo gaminamas komerciškai.

#### **1.4 Presuotosios trąšos**

Specialiųjų trąšų produktams (lazdelėms, tabletėms) skiriamas ypatingas dėmesys, ypač tropiniuose ir subtropiniuose regionuose. Tai tradicinės trąšos suformuotos tam tikra forma su santykinai mažu tūrio santykiu. Tai leidžia lėčiau atpalaiduoti maistines medžiagas. Kai kurie iš šių specialiųjų trąšų produktų taip pat yra gaminami naudojant karbamido formaldehidą (UF) arba IBDU [14].

Specialiųjų trąšų gamyba skiriasi nuo tradicinių trąšų gamybos mažesniu gamybos pajėgumu. Žaliavos parenkamos taip, kad neturėtų kenksmingų priemaišų, kurios galėtų likti trąšose, o vėliau pereitų į augalus ir keltų pavojų žmogaus sveikatai ar gyvybei.

Specialiųjų trąšų asortimentas pasaulyje yra labai didelis, yra gaminama daugybė trąšų kompozicijų įvairioms augalų rūšims tręšti. Tai ir kompleksinės trąšos, kuriose yra azoto, fosforo, kalio, su mikroelementais ar be jų, tai ir vienkomentės trąšos, atskirų mikroelementų organiniai ir neorganiniai junginiai, biologiškai aktyvios medžiagos, humuso rūgštys ir jų junginiai.

Pagrindinė specialiųjų trąšų paskirtis – maksimaliai aprūpinti augalą visomis reikalingomis maisto medžiagomis bet kuriuo augimo laikotarpiu. Specialiosios trąšos naudojamos ir gaminamos pagrindiniam, papildomam tręšimui, tręšimui per lapus, sėklų apdorojimui prieš sėją. Šių trąšų maisto medžiagos gali būti greitai ar lėtai įsisavinamos. Trąšos gali būti [15]:

- kietosios (birios), lėtai veikiančios ar tirpios vandenyje;
- presuotosios (lazdelės, tabletės), lėtai veikiančios ar tirpios vandenyje;
- skystosios, (stabilūs skaidrūs tirpalai ar suspensijos).

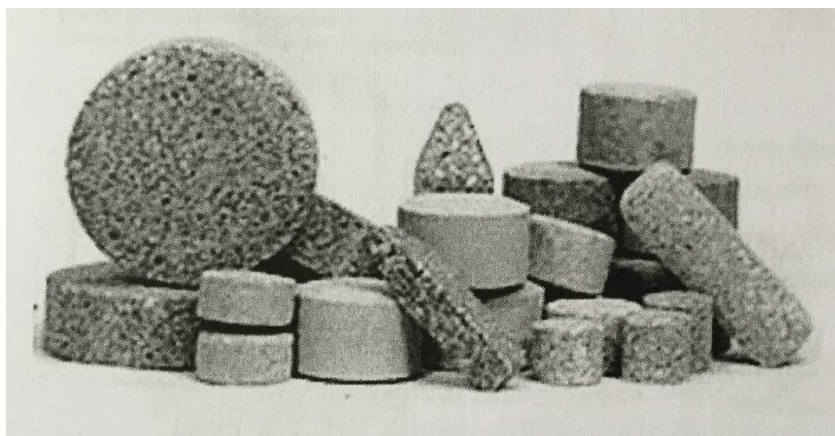
Iš bendro specialiųjų trąšų asortimento galima išskirti kelis pagrindinius trąšų tipus – tai trąšos skirtos pagrindiniam ar papildomam daržovių ir dekoratyvinių augalų tręšimui. Priklausomai nuo trąšose esančių maisto medžiagų kiekio, skiriasi jų paskirtis, o vartojimas priklauso nuo trąšų formos.

Dekoratyviniams augalams skirtos trąšos, kuriose yra daug azoto, žydintiems augalams – fosforo, o kaktusams ir kitiems sukulentams reikia trąšų, kuriose azoto ir kalcio kiekiai maži, o daug yra fosforo ir kalio. Orchidėjoms skirtos mažos koncentracijos trąšos, azalijoms ir rododendrams tinka trąšos, kuriose nėra kalcio.

Prieš naudojant tokias trąšas nustatoma, kurių maistingųjų medžiagų augalui reikia ir kokiais kiekiais. Gali būti, kad dirvožemis turtingas fosforu ir kaliu, ir reikalauja tik azoto.

Trąšų vartojimo būdai priklauso nuo trąšų formos. Birios trąšos gali būti maišomos su auginimui skirta žeme, ar išbarstomos paviršiuje. Skystosios trąšos gali būti skiedžiamos vandeniui ir naudojamos laistymo metu, o taip pat purškiamos ant lapų. Purkšti negalima tik tų lapinių dekoratyvinių augalų, kurių lapai yra „pūkuoti“.

Augalų tręšimas naudojant presuotąsias trąšas yra labai paprastas. Priklausomai nuo augalo ir jo augimui naudojamo indo (vazono) dydžio į dirvožemį įterpiama viena arba keletas trąšų lazdelių (tablečių). Iš lazdelių maistines medžiagas įsisavina nedidelė dalis dirvožemio, todėl norint tręšti medžius ar krūmus reikia lazdeles ar tabletes dėti arčiau kamieno, kad šaknys gautų visas maistines medžiagas. Jei augalas nėra laistomas, trąšų lazdelėse ar tabletėse esantis azotas gali nudeginti augalą, nes chemikalai susikoncentruos vienoje vietoje. Šios trąšos neveikia sausose vietovėse, kuriose mažai kritulių. Presuotosios trąšos dirvoje tirpsta pamažu, jose esančias maisto medžiagas augalas įsisavina palaipsniui ir taip išvengiama trąšų normos perdozavimo, taigi ir augalo nudeginimo.



**4 pav.** Presuotų trąšų formų pavyzdžiai [15]

**1 lentelė.** Augalų tręsimui rekomenduojamos lazdelių normos

Vazono diametras, cm	Rekomenduojamas trąšų lazdelių skaičius, vnt
9	2
14	3
18	4
23	5
28	6

Auginant vazoninius augalus, jiems dirvoje esančių būtinų maisto medžiagų pakanka tik porą mėnesių po persodinimo. Vėliau, augalui reikalingas papildomas tręšimas. Augimo ir žydėjimo periodu – nuo pavasario iki rudens, o žiemą žydintiems ir kitų metu laiku, tręšimas turi būti reguliarus. Tam puikiai tinka tręšimo lazdelės – originalios rūšies kompleksinės trąšos. Tai pastaruoju metu vis populiariau tampanti trąšų forma, kuri užtikrina ilgalaikį (2 – 3 mėn.) augalo aprūpinimą maisto medžiagomis.

Tręšimo lazdelės gaminamos įvairios formos ir matmenų, o taip pat ir skirtingos cheminės sudėties, taigi ir skirtingo maisto medžiagų kiekio ir santykio. Jos skirtos kambario, sodo, balkoninių gėlių, dekoratyvinių augalų, daržovių ir uoginių augalų, medelių ir krūmų tręsimui [16,17].

Presuotų trąšų gamybai taikomi komponentai, kurie tarpusavyje nesąveikauja, neturi pašalinių kenksmingų priemaišų. Kaip pradiniai komponentai presuotoms NPK trąšoms gaminti dažniausiai naudojama amonio salietra, amonio sulfatas, paprastas ir dvigubas superfosfatas, diamonifosfatas, kalio chloridas bei sulfatas, karbamidas, amofosas, sulfoamofosas ir kiti. Šie pradiniai komponentai turi turėti minimalų kiekį drėgmės. Norint gauti kokybiškus mišinius, reikia tinkamai parinkti pradinius komponentus, nes netinkamai parinkus gali pablogėti produkto savybės arba dėl cheminės sąveikos sumažėti maisto

medžiagų. Todėl prieš gaminant trąšas reikia naudotis specialiomis diagramomis, sumaišymo lentelėmis [17].

Trąšų kokybę, jų cheminę sudėtį ir fizikinę būklę daugeliu atveju sąlygoja cheminiai procesai, kurie vyksta maišant trąšas. Trąšų kokybė priklauso nuo komponentų reagavimo tikimybės, taip pat nuo drėgmės ir aplinkos temperatūros. Padidėjus temperatūrai ir aplinkos drėgmei cheminių reakcijų tarp sudarančių trąšas komponentų greitis didėja, o trąšų kokybė blogėja [17].

Sudėtinės trąšos, kuriose kaip azoto komponentas naudojamas amonio nitratas ir karbamidas – higroskopiškos ir tai lemia kokybės blogėjimą. Sandėliuojant tokias trąšas jos drėksta nuo išsiskiriančio kristalizacinio vandens. Fizikinių cheminių savybių pagerinimui reikia pridėti neutralizuojančių priedų (nemažiau kaip 15 % nuo mišinio masės). Neutralizuojančios medžiagos normos sumažinimas iki 5 – 10 % didina mišinio higroskopiškumą. Karbamidas yra chemiškai aktyvus ir greitai pradeda reaguoti su mišiniį sudarančiais komponentais, ypač su kalio chloridu. Tada produkto drėgnumas padidėja 3,5 – 4 kartus lyginant su produktu, kuriame nėra kalio chlorido.

Trąšų mišiniai maišomi įrengimuose, kurie skiriasi maišytuvų konstrukcija ir įrengimų išsidėstymu. Įrengimai dirba periodiniu arba nepertraukiamu režimu. Norimos sudėties trąšų mišiniai gaminami paprasčiausiai sumaišant granuliuotas arba miltelių pavidalo birias trąšas. Toliau gautasis mišinys papildomas kitais reikalingais komponentais ir presuojamas arba granuliuojamas. Trąšų lazdelių gamybai rekomenduojama naudoti ekstruderio tipo granulatorius [16].

Trąšų mišinių kokybę, jų cheminę sudėtį ir fizikinę būklę priklauso nuo pradinių komponentų suderinamumo, nuo jų fizikinių – cheminių savybių panašumo, nuo smulkumo, sumaišymo kokybės ir nuo cheminių procesų, kurie vyksta maišant trąšas bei nuo mišinio drėgmės.

Trąšų veikimui prailginti, t. y. tirpimui sulėtinti papildomai gali būti naudojami lėtai tirpstantys komponentai, arba į mišinio masę pridedama tirpumą (įsisavinamumą) mažinančių medžiagų (dervų, biodegruojančių polimerų ir pan.), o taip pat pagamintosios presuotos trąšos - trąšų lazdelės gali būti dengiamos tirpimą, t. y. maisto medžiagų difuziją lėtinančiomis dangomis.

Presuotųjų trąšų sudėtyje dažniausiai būna ne tik pagrindinių maisto medžiagų, bet ir antrinių, o taip pat ir mikroelementų.

Gaminant trąšų lazdeles jų sudėtyje gali būti ne tik maisto medžiagų, bet ir dirvos gerinimo, ar kalkinimo medžiagų, o taip pat ir kitų priedų (fungicidų, insekticidų).

Tiek lazdelių forma, tiek ir jų masė yra gana įvairi. Vazoniniams augalams skirtos trąšų lazdelės yra gaminamos 1 – 2 g, o kitiems augalams skirtosios trąšos ir didesnės masės lazdelėmis ar strypeliais. Pagamintos trąšų lazdelės yra fasuojamos gana nedideliais kiekiais: nuo 5 iki 50 vnt pakuotėje.

**2 lentelė.** Trąšų lazdelių asortimentas [17]

Trąšų lazdelių markė (pavadinimas)	Paskirtis	Gamintojas (šalis)
NPK 6-8-12 +3MgO (FLORLIS)	Žydinčioms vazoninėms gėlėms	ORVITAL (Italija)
NPK 9,2-6,5-7,8 +4Mg	Balkonų, apželdinimo gėlėms	ZIELONY DOM (Lenkija)
12-6-8 (VSG)	Vazoniniams augalams	POKON CHRYSSAL (Olandija)
10-5-7 +Mg	Universalios žydintiems ir dekoratyviniams augalams	ASB Greenworld (Vokietija)
12-20-8	Vandens augalams	AgSafe® (JAV)
16-8-8	Medžiams ir krūmams	Easy Gardener, Inc
10-15-15	Vaismedžiams ir riešutmedžiams	
Magnesium Spike (4-0-0)	Dekoratyviniams augalams ir krūmams	LUTZ Corporation Illinois (JAV)
Maintenance Spike (6-0-6)		
NPK 12-10-10	Lapiniams augalams ir medžiams	Ortho/Scott
8-24-8	Pomidorams	Miracle-Gro® (Canada)

Naudojant presuotąsias trąšas užtikrinama, kad maisto medžiagų kiekis dirvožemyje yra pastoviai papildomas, tačiau nėra svyravimų ir yra didesnis biologinis aktyvumas dirvožemyje, kuris skatina augalų atsparumą ligoms ir kenkėjams.

### 1.5 Dangos iš natūralios kilmės gamtinių stambiamolekulinių junginių

Želatina – beveik beskonė ir bekvapė medžiaga. Tai stiklakūniai, kieti, bet trapūs, lengvai gelsvos spalvos. Želatiną sudaro 8 – 13 % drėgmės, jos santykinis tankis yra 1,3 – 1,4 kg/cm<sup>3</sup>. Tirpi vandeniniuose polihidroksilių alkoholių tirpaluose, tokiuose kaip glicerino ir propileno glikolio tirpaluose. Želatina netirpi mažiau poliniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip benzinas, acetonas, pirminiai alkoholiai ir dimetilformamidas [18].

Želatina saugoma sandariuose konteineriuose, kambario temperatūroje ir ilgą laiką išlieka nepakitusi. Kai sausa želatina šildoma virš 45 °C temperatūroje ore esant didelei santykiniai drėgmei (virš 60 % RH), tai palapsniui praranda savo gebėjimą brinkti ir ištirpti.

Želatinos anhidridu yra laikomas kolagenas. Kolageno hidrolizinė konversija į želatiną, kurią sudaro įvairios masės molekulės, tai kolageno grandinės, iš kurios ji buvo suskaldyta



fragmentais. Todėl želatina yra ne vienas cheminis junginys, bet sudaryta iš amino rūgščių sujungtų peptidinėmis jungtimis ir polimerinė forma yra įvairios molekulinės masės nuo 15,000 iki 400,000. Želatiną sudaro pagrindiniai cheminiai elementai:

- anglis 50,5 %;
- vandenilis 6,8 %;
- azotas 17 %;
- deguonis 25,2 %.

Termogrįžtamųjų gelių formavimas vandenyje yra vienas iš svarbiausių želatinos savybių. Vandeningas tirpalas iš želatinos su koncentracija didesne negu 0,5 % yra atšaldomas iki maždaug 35 – 40 °C, tai pirmiausia padidėja klampumas ir tada vėliau susidaro gelis. Gelio tvirtumas ir standumas priklauso nuo želatinos koncentracijos, pH, temperatūros ir bet kokių priedų buvimas. Želatinai būdingas tvirtumas yra struktūros ir santykinės masės funkcija [18].

Gamtinis krakmolai tai polisacharidas (PS), kuriame augaluose vykstant fotosintezės procesui atpalaiduoja energiją. Krakmolo granulės sudarytos iš dviejų skirtingų savybių turinčių polimerų – linijines makromolekulių struktūros amilozės ir šakotos makromolekulių struktūros amilopektino. Pramonėje naudojamas krakmolai skirstomas į tris grupes [19]:

- 1) šakniavaisių (bulvių), šaknų (tapiokos, saldžiųjų bulvių) ir sorgos kamienų krakmolai;
- 2) grūdų krakmolai (kukurūzų, kviečių, sorgo, ryžių);
- 3) „vaškinis“ krakmolai.

Gamtinis krakmolai yra smulkių grūdelių – mikrodalelių (mikrogranulių) pavidalo. Augalų ląstelių viduje jis saugomas ovalo formos mikrogranulėse nuo 5 iki 100 μm skersmens [20]. Miežių ir kviečių krakmolai turi granules dviejų tipų: dideles netaisyklingos formos 25 – 40 μm dydžio ir mažos sferinės formos 5 – 10 μm dydžio granulės. Avižų granulės yra kampuotos ir netaisyklingos formos 3 – 10 μm dydžio. Bulvių krakmolo granulės yra 15 – 100 μm dydžio ir dažnai kiaušinio formos [19]. Skirtingos rūšies krakmolai skiriasi amilozės ir amilopektino kiekiu, o tuo pačiu ir savybėmis. Krakmole yra nedidelis kiekis priemaišų: mineralų, proteinų, lipidų, kurie mažai įtakoja jo savybes [21].

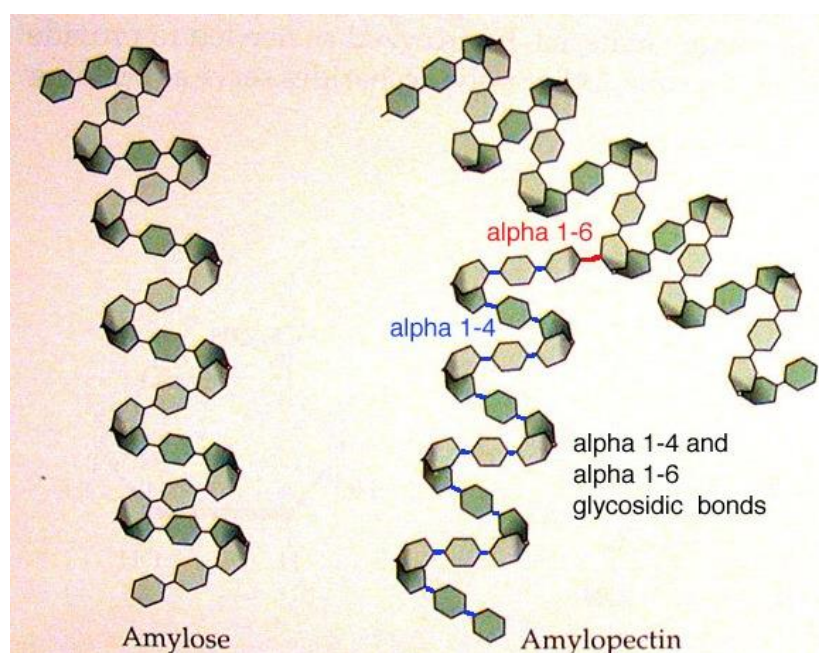
**3 lentelė.** Amilopektino ir amilozės kiekiai krakmoluose [21]

Krakmolo tipas	Amilozė, %	Amilopektinas, %
Kviečių	20	80
Bulvių	25	75

Genetiškai modifikuotuose augaluose krakmolai gali būti sudarytas tik iš amilopektino arba amilozės [22].

Skirtinga krakmolo polisacharidų morfologija ir sandara lemia skirtingas jų savybes.

Amilozė yra linijinis polimeras sudarytas praktiškai vien iš D – glikopiranozės sujungtos  $\alpha$ -1,4 – jungtimi. Amilopektiną sudaro trumpos linijinės kamieninės grandinės ir skirtingo ilgio šoninės šakos ir atšakos, prijungtos prie kamieno grandžių ir šakų  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniais ryšiais. Linijinėse grandinėse yra nuo 10 iki 60 anhidrogliukozės fragmentas AGF. Ilgas atšakas gali sudaryti nuo 48 iki 65 AGF, trumpasias – nuo 16 iki 20 AGF. Kiekvienos makromolekulės ar atšakos gale yra aldehido grupė, o grandinėse gausu hidroksi grupių. Krakmolo makromolekules sudarantis AGF turi vieną pirminę hidroksigrupę prie C-6 anglies atomo ir dvi antrines hidroksigrupes C-2 ir C-3 padėtyse. Hidroksigrupės suteikia krakmolui giminiškumą vandeniui, be to, dalyvauja ryšių tarp gretimų krakmolo makromolekulių sudaryme [22].



5 pav. Amilozės ir amilopektino erdvinės formulės [22]

Amilozės daugiau turinčiose plėvelėse, kristališkumo tipas priklauso nuo džiovavimo temperatūros. Kai naudojama žemesnė temperatūra, susiformuoja B tipo struktūra, kai temperatūra aukštesnė už 80 °C, formuojasi A tipo struktūra. Džiovinimo temperatūra taip pat turi įtakos kristališkumo laipsniui: plėvelės suformuotos kambario temperatūroje pasižymi aukštesniu kristališkumo laipsniu negu plėvelės gautos šiltesnėje aplinkoje (68 °C). Oro drėgnio padidėjimas turi įtakos amilopektino plėvelių kristališkumui, bet neįtakoja amilozės plėvelių kristališkumo. Krakmolo plėvelės susidarymą įtakoja ne tik aplinkos veiksniai, bet ir amilozės/amilopektino santykis bei plastifikatoriai. Neplastifikuotoms plėvelėms amilozės kiekio padidėjimas mažina CO<sub>2</sub> kiekį ir vandens garų svarbumą, o stiprumą ir atsparumą tempimui – didina. Gliceroliu plastifikuotose plėvelėse, amilozės kiekio padidėjimas didina atsparumą

tempimui, tačiau pailgėjimas mažėja. Atsparumas tempimui, pailgėjimas ir kitos mechaninės savybės stabilizuojasi, esant 30 – 40 % amilozės kiekiui. Amilozės/amilopektino santykis taip pat veikia suformuotos plėvelės morfologiją: esant didesniai amilozės kiekiui plėvelė gaunasi homogeniškesnė, esant amilopektino – didėja fazių persiskyrimas [18].

Į polimerą pridėti plastifikatoriai didina medžiagos elastingumą [23]. Medžiagos naudojamos plastifikuoti krakmolo plėveles: glicerinas, sorbitolas, fruktozė, gliukozė, pieno rūgšties karbamidas, dietilenglikolis, polietilenglikolis, glicerolio diacetatas. Esant nedideliams glicerino ir sorbitolo koncentracijoms, klasikinio efekto plėvelese pailgėjimo nėra. Pailgėjimas pradeda didėti kai plastifikatoriaus – glicerolio kiekis pasiekia 15 %, sorbitolo 27 %. Plėvelės atsparumas tempimui mažėja, didėjant plastifikatoriaus kiekiui [24].

Krakmolo plėvelės savybės. Plėvelės gautos iš krakmolo yra amorfinės struktūros, kristalinės fazės kiekis priklauso nuo plėvelės formavimo sąlygų. Mechaninės plėvelės savybės priklauso nuo formavimo sąlygų ir panaudojimo aplinkos. Amilozės ir amilopektino plėvelių mechaninės savybės skiriasi, amilopektino plėvelės yra trapesnės negu amilozės [24].

Amorfinės krakmolo plėvelės yra nepusiausvyrame būvyje, tai charakterizuoja netvarkingas molekulių išsidėstymas. Šios plėvelės gali būti stikliškoje ir elastiškoje būsenose. Stikliška būseną, kai medžiaga netrupi, susiformuoja greito tirpiklio išgarinimo metu arba greitai vėsinant. Keliant amorfinio polimero temperatūrą jis pradeda minkštėti arti virsmo stiklas-elastiškas kūnas temperatūros ( $T_s$ ) ir virš jos tampa visiškai elastiškas. Toliau kaitinant elastingos savybės išnyksta, susidarant klampios būsenos skysčiui. Elastingos savybės pradeda nykti kai daugiau nei 50 °C viršijama  $T_s$ . Jeigu polimero molekulinė masė pakankamai didelė, tai  $T_s$  nepriklauso nuo molekulinės masės.  $T_s$  parodo žemiausią elastiškų kūnų eksploatacijos temperatūrą ir aukščiausią stikliškųjų termoplastinių kūnų eksploatacijos temperatūrą. Plėvelių  $T_s$  priklauso nuo polimero dalelių išsidėstymo, ar įdėto plastifikatoriaus ir jo kiekio [23].

Amilozė ir amilopektinas yra sunkiai, bet vandenyje tirpūs polimerai. Amilozė sudaro tikrąjį tirpalą, o amilopektinas – koloidinį. Amilopektinas ištirpsta tik karštame vandenyje, esant slėgiui ir ištirpęs sudaro klampus tirpalus. Krakmolo plėvelės, išlietos iš vandeninio tirpalo savybės priklauso nuo amilozės kiekio ir molekulinės masės. Plėvelės gali būti kietos, nelankščios ir trapios ir dėl daugybės vandenilinių ryšių, esančių krakmolo molekulėse. Krakmolo plėvelėms vanduo atlieka plastifikatoriaus vaidmenį. Plastifikatoriaus kiekio padidėjimas žemina stiklėjimo temperatūrą [24].

Plastifikatorius paprastai apibrėžiamas kaip polimerinių plastifikatorių sistema. Taigi, dangų arba plėvelių plastifikatoriai yra junginiai, kurie suteikia lankstumą, atsparumą smūgiams. Tarpinės medžiagos plastifikatoriai keičia savybes, mažina standumą ir leidimą lengviau apdoroti, t. y. malant, maišant, arba tai leidžia esant mažesnei temperatūrai.

Daugelis išlieti, ekstruzijos būdu suformuoti plastikai yra junginiai, kurie perneša norimą lankstumą per plataus spektro naudojamą temperatūrą ir mažina lūžimo tašką, tai temperatūrą, kuriai esant medžiaga tampa trapi [25].

### 1.6 Amonio hihrofosfatas

Amonio hidrofosfatas (DAP) – pasaulyje pastaraisiais metais plačiausiai naudojamos fosforo trąšos. Jis gaminamas neutralizuojant fosforo rūgštį amoniaku, turi gana didelį maistinių medžiagų kiekį, labai geros fizinės savybės. Ši trąša labai populiari tarp ūkininkų, taip pat naudojama ir kitose pramonės šakose [6].

Amonio fosfato trąšos pirmą kartą pramoniniu būdu pagamintos 1960 metais, ir DAP greitai tapo populiariausias šioje trąšų klasėje. Jis gaminamas fosforo rūgšties reakcijoje su amoniaku, karšta masė yra ataušinama, granuliuojamas ir sijojamas, produktas atvėsinaamas. Priklausomai nuo neutralizacijos metu naudojamų komponentų santykio gali būti gaunami skirtingi amonio fosfatai (MAP arba DAP) [15,26].

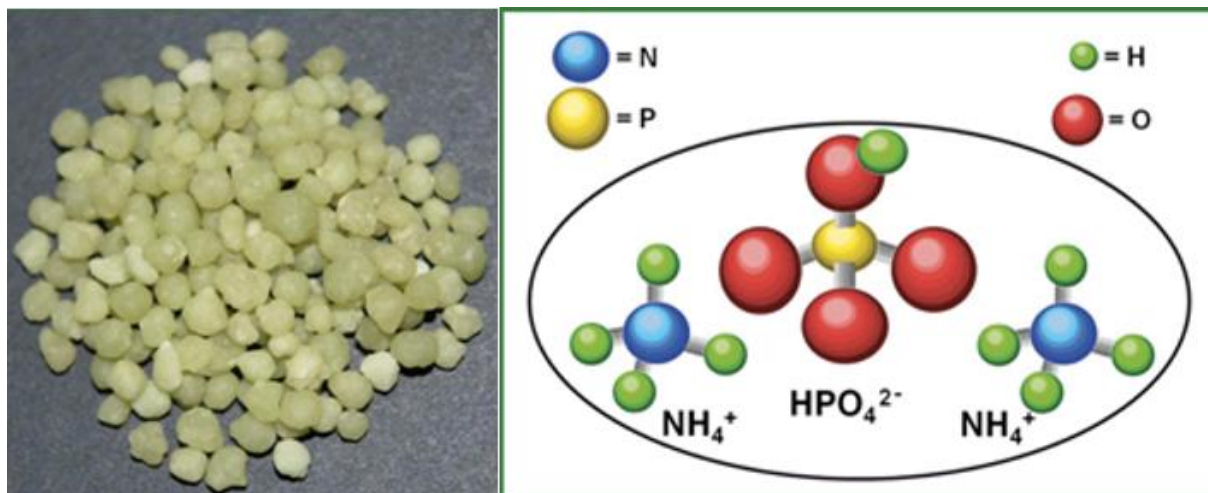
**4 lentelė.** Amonio hidrofosfato kokybės rodikliai [6]

Rodiklio pavadinimas	Norma
	N:P (S)/ 18:46 (2,5)
Azoto (N) masės dalis, %	18
Bendrų fosfatų (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) masės dalis, %	46
Vandens masės dalis, %, ne daugiau kaip	1,8
Ganuliometrinė sudėtis, granulių masės dalys: Nuo 2 mm iki 5 mm, %, ne mažiau kaip	95
Statinis granulių atsparumas, Mpa (kgf/cm <sup>2</sup> ), ne mažesnis kaip	3,0 (30)
Sieros (S) masės dalis, %	2,5

Amonio hidrofosfatas – tai kompleksinė mineralinė trąša, kurio kokybės rodikliai pateikti 4 lentelėje. Labai gerai tirpsta vandenyje. DAP sudaro monoamonio fosfato NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ir diamonio fosfato (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mišinys. Pagaminta produkcija yra baltos arba šviesiai pilkos spalvos. Pirkėjui pageidaujant, produktas gali būti dažomas įvairia spalva (dažniausiai juoda). (žr. 6 paveikslą)

DAP – stabiliausias iš amonio fosfatų: esant 100 – 110 °C temperatūrai, nejaučiamas amoniako kvapo atsiradimas. Amonio hidrofosfatas, jau esant 70 °C temperatūrai pradeda atpalaiduoti amoniaką, virsdamas amonio dihidrofosfatu. Amonio fosfatas – pats nestabiliausias – skyla, esant 30 – 40 °C temperatūrai. Todėl kompleksinės trąšos dažniausiai turi amonio dihidrofosfato, iš dalies – amonio hidrofosfato [15].

Grynas DAP yra beveik nehigroskopiškas – jo higroskopinis taškas, esant 25 °C temperatūrai, yra 91,9 %.



**6 pav.** Amonio hidrofosfato granulės ir molekulos sudėtis [15]

Amonio hidrofosfatas yra mažai higroskopiškas. Jo skilimas prasideda prie 70 °C temperatūros. Chemiškai švaraus diamonio fosfato sudėtis – 53,8 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  ir 21,2 % N [6].

## 1.7 Darbo tikslas ir uždaviniai

Trąšų mišiniam gaminti gali būti naudojamos įvairios paprastosios ir sudėtinės trąšos: amonio sulfatas, amonio nitratas, karbamidas, amofosas, diamofosas, paprastas ir dvigubas superfosfatas, kalio chloridas ir sulfatas, kalio magnezija bei kitos. Kai kurių komponentų savybės apriboja jų panaudojimą mišiniam gaminti, todėl norint gauti kokybišką produktą labai svarbu teisingai parinkti komponentus. Priešingu atveju gali pablogėti trąšų mišinių fizikinės mechaninės savybės ir sumažėti maisto medžiagų kiekis.

Naudojami komponentai turi būti kuo mažesnio drėgno, panašios granulimetrinės frakcijos ir kuo mažiau higroskopiški. Gaminant ekstruzijos būdu specialias sudėtines trąšas reikia įvertinti [5]:

- galimą sąveiką tarp įvairių cheminių maisto elementų formų bei LVT komponentų, naudojamų gauti reikalingoms sudėtims;
- lėto tirpimo (įsisavinimo) mechanizmą, atsižvelgiant į pagrindinius faktorius (temperatūra, drėgmė, mikroorganizmai, dirvos tipas, rūgštingumas ir kt.).

Norint sumažinti lėtai veikiančių trąšų tirpumą, jos yra dengiamos įvairiomis medžiagomis. Dažniausiai tai yra polimerinės dangos.

**Darbo tikslas:** išanalizuoti sudėtinių trąšų, gaminamų ekstruzijos būdu, gavimo ir jų padengimo tirpumą mažinančią dangą, gavimo dėsningumus, savybes bei įvertinti trąšų tirpumo sulėtinimo procesą.

Šiam tikslui pasiekti reikia išspręsti tokius uždavinius:

- 1) parinkti trąšų dengimui tinkančią dangą ir įvertinti jos stabilumą;
- 2) laboratorinėmis sąlygomis naudojant azoto – fosforo trąšas kaip žaliavas ekstruzijos būdu pagaminti trąšų lazdeles ir nustatyti optimalias trąšų lazdelių gavimo sąlygas bei įvertinti savybes;
- 3) padengti trąšų lazdeles dangą, sumažinančią maisto medžiagų išsiskyrimą ir ištirti šios dangos įtaką tirpumui.

## 2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

### 2.1 Naudotos medžiagos

Ekstruziniu būdu gaminamų sudėtinių specialiųjų trašų gamybai naudotos žaliavos (techninės druskos):

1. Kollotex krakmolas 1250 (Avebe, Nyderlandai), modifikuotas bulvių krakmolas;
2. glicerinas  $C_3H_8O_3$  (UAB „EUROCHEMICALS“);
3. amonio hidrofosfatas  $(NH_4)_2HPO_4$  (DAP), (AB „Lifosa“);
4. polivinilo acetato dispersija DP51/10 (PVA), (AB „ACHEMA“);
5. distiliuotas vanduo  $H_2O$ ;
6. amonio dihidrofosfatas  $NH_4H_2PO_4$  (MAP);
7. amonio sulfatas  $(NH_4)_2SO_4$  (AS);
8. želatina.

### 2.2 Tyrimų metodikos

#### 2.2.1 Amoniakinio azoto nustatymas Kjeldal'io metodu

Amoniakinis azotas nustatomas distiliuojant. Metodo esmę sudaro amoniakinio azoto, distiliavimas šarminėje aplinkoje į boro rūgšties tirpalą ir titravimas druskos rūgšties tirpalu. Naudota aparatūra (mineralizatorius, Kjeldal'io distiliavimo aparatas).

Analizė atlikta naudojant automatinę distiliavimo įrangą Vapodest 45 S (Gehardt) [27,28].

Lygiagrečiai paruošiamas ir distiliuojamas tuščiasis mėginys.

Rezultatai apskaičiuojami:

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot K \cdot 0,0028 \cdot 100}{m \cdot 10 \cdot 25}$$

V – 0,2 N druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto analzuojamo mėginio titravimui, tūris, ml;

$V_0$  - 0,2 N druskos rūgšties tirpalo, sunaudoto tuščiojo mėginio titravimui, tūris, ml;

K - druskos rūgšties pataisos koeficientas;

0,0028 – ekvivalentinis azoto kiekis, atitinkantis  $1 \text{ cm}^3$ , atitinkanti  $1 \text{ cm}^3$  c(HCL) = 0,2 mol/dm<sup>3</sup> koncentracijos druskos rūgšties tirpalo, g;

m – žaliavos mėginio masė, g.

### 2.2.2 Fosforo nustatymas fotokolorimetriniu būdu

Fotokolorimetrinis  $P_2O_5$  remiasi fosfato sąveika su amonio molibdatu ir vanadatu, susidarant geltonos spalvos fosforo – molibdeno vanadžio kompleksui. Šio komplekso spalvos intensyvumas priklauso nuo  $P_2O_5$  koncentracijos. Komplekso optinis tankis matuojamas fotokolorimetru, esant bangos ilgiui  $\lambda = 450$  nm.

Naudotas gradavimo grafiko metodas. Analizė atlikta naudojant kvarco kiuvetę  $l = 1$  cm. Fosforo nustatymui naudotas prietaisas UV - VIS spektrofometras „T70/T80 PG instruments“ [29].

$P_2O_5$  masės dalis apskaičiuojama pagal formulę:

$$C_{P_2O_5} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{100 \cdot G \cdot V \cdot 1000}, \%$$

a –  $P_2O_5$  koncentracija nustatyta pagal gradavimo grafiką, mg/100 cm<sup>3</sup>;

G – tiriamo mėginio masė, g;

V – tirpalo, paimto analizei tūris, cm<sup>3</sup>.

### 2.2.3 Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (XRD) - tai vienas iš svarbiausių būdų įvairių kristalinių medžiagų struktūros charakterizavimui. Šis metodas paremtas rentgeno spindulių sąveika su tiriamos medžiagos kristalinės gardelės atomais. Rentgeno spindulių difrakcinis vaizdas, tai yra smailių plotas, intensyvumas ir difrakcinis kampas, atspindi medžiagos kristalinę struktūrą - gardelės tipą ir konstantas, kristalitų dydžius, jų orientaciją (tekstūrą), mikroįtempius ir fazinę sudėtį [30].

Dažniausiai rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metu duomenys registruojami normaliomis aplinkos sąlygomis, tačiau kietojo kūno virsmams ir medžiagų elgsenai suprasti taip pat labai svarbu matavimus atlikti esant padidintam ar sumažintam slėgiui, temperatūrai, įtempiams, elektriniam ir magnetiniam laukui, dujų aplinkai.

Rentgeno aparato veikimas pagrįstas rentgeno spindulių generavimu. Vakuume vamzdyje sudaryta aukšta įtampa (20 – 600 kV) pagreitina iš kaitinamo arba šalto katodo sklindančius elektronus. Jie įgyja labai didelį greitį ir, atsitrenkę į anodą, savo judėjimo energijos pertekliaus nedidelę dalį (0,1 – 5 %) išspinduliuoja rentgeno spinduliuote. Rentgeno pluoštas nukreipiamas į tiriamąjį kūną. Dalis rentgeno spindulių prasiskverbia per švitinamą objektą. Apšvitinimo metu gaunamas šėšėlinis vaizdas fiksuojamas fotojuostoje, puslaidininkų plokštėse arba vaizdo stiprintuvuose.



Kietosios fazės bandinių rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru *DRON-6* (Cu K $\alpha$  spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, įtampa  $U = 30$  kV, srovės stiprumas  $I = 20$  mA). Medžiagos buvo identifikuojamos remiantis literatūros duomenimis ir lyginant gautas rentgenogramas su grynų medžiagų kreivėmis, užrašytomis tomis pačiomis sąlygomis [27].

#### 2.2.4 Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė

Infraraudoniesiems spektrams būdinga didelis absorbcijos juostų skaičius, be to, kai kurios absorbcijos juostos apibūdina tam tikras atomų grupes, o jų intensyvumas dažnai tiesiogiai proporcingas šių grupių koncentracijai. Todėl kai reikia kartu atlikti ir kokybinę, ir kiekybinę analizę, pirmenybė visuomet teikiama infraraudonajai spektrinei analizei.

Infraraudonosios spinduliuotės diapazonas gana platus: nuo 780  $\mu\text{m}$  (0,78  $\mu\text{m}$ ) iki 10<sup>6</sup>  $\mu\text{m}$  (1000  $\mu\text{m}$ ). Kadangi infraraudonasis spektras yra molekulių virpesių spektras, tai jį registruojant abscisių ašyje atidedami ne bangos ilgiai, o dažniai (dažnis proporcingas energijai). Tačiau infraraudonojoje spektrinėje analizėje dažniaus vartojamas ne dažnis, o jam proporcingas dydis – bangos skaičius  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Visas infraraudonojo spektro diapazonas sąlygiškai suskirstytas į tris sritis: artimąją infraraudonojo spektro sritį – nuo 0,78 iki 2,5  $\mu\text{m}$  (12500 iki 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), pagrindinę – nuo 2,5 iki 25  $\mu\text{m}$  (nuo 4000 iki 400  $\text{cm}^{-1}$ ) ir tolimąją – nuo 25 iki 500  $\mu\text{m}$  (nuo 400 iki 20  $\text{cm}^{-1}$ ). Infraraudonųjų spektrų susidarymas susijęs su molekulių atomų virpesiais. Todėl infraraudonajame spektre stebimi signalai priklauso įvairioms funkcinėms grupėms.

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė yra nepakeičiamas metodas, kai reikia identifikuoti ir nustatyti organinių bei kai kurių neorganinių junginių struktūrą.

IR spektrai užrašyti firmos Perkin Elmer FT – IR spektrometru [30].

#### 2.2.5 Kitos analizės

**pH matavimas** buvo atliekamas pH – metru pH-211 (HANNA Instruments).

**Lūžio rodiklis** – refraktometru (IRF-2).

**Drėgmės kiekis** – naudojant laboratorinį drėgnomatį (KERN MLS 50 – 3 HA 160N).

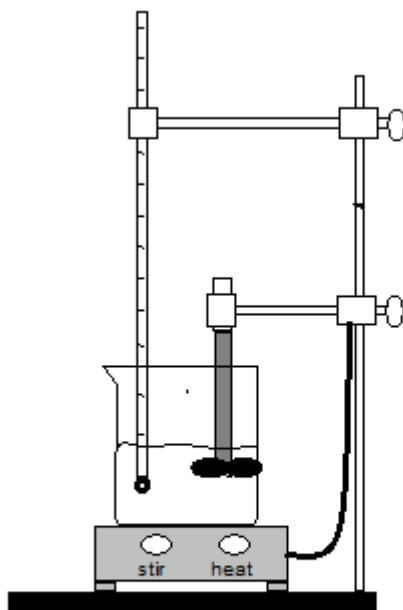
**Svarstyklės** – naudojant laboratorines svarstykles (KERN PLJ 360-3NM) ir (KERN ABJ 220-4M).

## 2.2.6 Polimerinių plėvelių gavimas

**5 lentelė.** Trašų lazdelių gamybos komponentai ir jų kiekiai

	Komponentai				
	Krakmolas	Glicerinas	20 % Želatina	Vanduo	PVA
	Kiekis, g				
Plėvelė 1	5	0; 1; 3; 5; 10	-	45; 44; 42; 40; 30	-
Plėvelė 2	5	3	-	42	-
Plėvelė 3	-	3	10	40	-
Plėvelė 4	-	0; 1; 3; 5; 10	10	40	-
Plėvelė 5	5	3	-	42	5
Plėvelė 6	5	3	-	42	10
Plėvelė 7	5	3	-	42	20

Plėvelių tirpalų ruošimas atliekamas naudojant klasikinį maišyklės modelį, kuris pateiktas toliau esančiame paveiksle (2.2.1 pav.). Temperatūra 80 - 85 °C, maišymo trukmė~30 min. komponentai dozuojami svėrimo būdu. Visos plėvelės formuojamos plastiko Petri lėkštelėse ir buvo džiovinamos kambario temperatūroje.



**7 pav.** Maišyklės modelis

### 3. EKSPERIMENTO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Naudotos žaliavos analizė

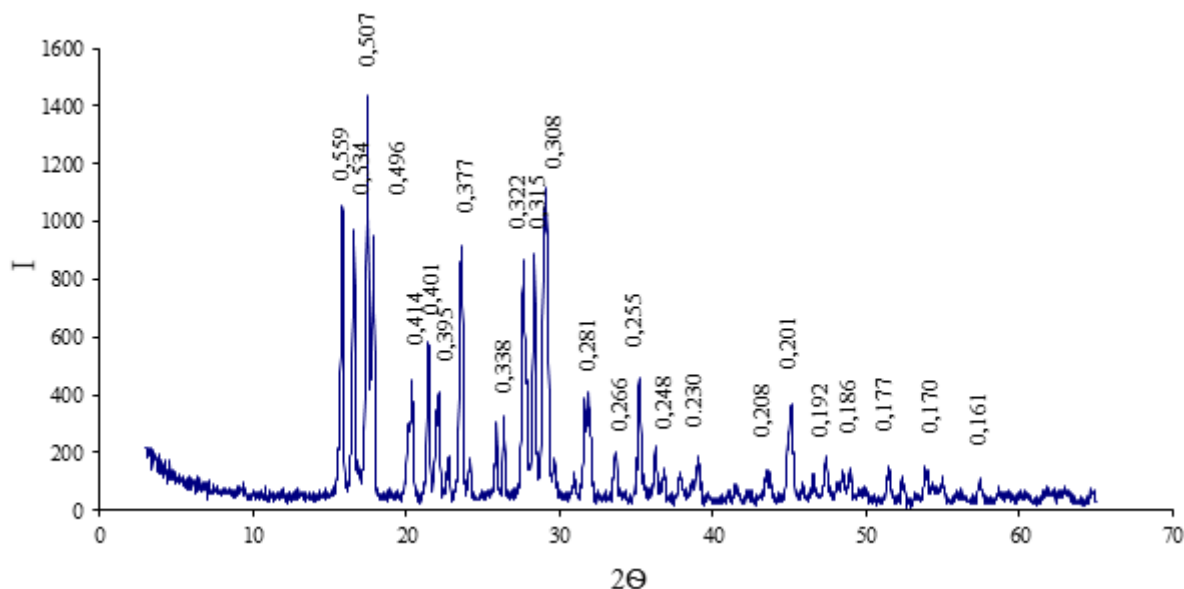
Gaminant ekstruzijos būdu sudėtines specialiąsias trąšas buvo naudota techninė druska – amonio hidrofosfatas.

Ekspirimente buvo naudojamas techninis amonio hidrofosfatas  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (DAP), (AB „Lifosa“). Atlikta naudotos žaliavos cheminė ir instrumentinė analizė. Cheminės analizės rezultatai (azoto, fosforo) kiekiai pateikiami 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Trąšų žaliavų cheminės analizės rezultatai

Komponentas/žaliava	Deklaruojiama sudėtis	Cheminės analizės rezultatai	
		N kiekis, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> kiekis, %
DAP	17,5–46–0	17,32	45,5

Iš 6 lentelėje pateiktų žaliavų cheminės analizės rezultatų matome, kad amonio hidrofosfate azoto kiekis nuo deklaruojamos sudėties skiriasi tik 0,18 % nedidele paklaida. Panašus skirtumas analizuotoje žaliavoje nustatytas ir atlikus fosforo kiekio analizę. Todėl atliekant sudėtinių lėtai veikiančių trąšų tolimesnius eksperimentinius tyrimus, rezultatai bus pakankamai tikslūs. Siekiant detaliau įvertinti naudojamą žaliavą, atlikta DAP rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.



**8 pav.** Techninio DAP rentgeno difrakcinė kreivė

Rentgenogramoje matome techniniam DAP būdingus difrakcijos maksimumus. Difrakcijos maksimumai turi didelį intensyvumą, nes didžiąją dalį sudaro amonio hidrofosfatas. Visos smailės, esančios rentgenogramoje priklauso techniniam amonio hidrofosfatui.

Pagal literatūros duomenis, tarp komponentų naudojamų sudėtinėms trašoms gaminti, dėl drėgmės ir temperatūros poveikio gali vykti įvairios mainų reakcijos. Šių reakcijų metu susidarę nauji komponentai gali turėti įtakos galutiniam produktui [5]. Kai sudėtinių trašų gamybai naudojamas amonio hidrofosfatas, tai bet kokia azoto – fosforo komponentų sąveika jau negalima.

### 3.2 Plėvelių stabilumo nustatymas

Eksperimento metu buvo formuojamos plėvelės iš šių medžiagų:

- želatinos;
- Kollotex krakmolo;
- Krakmolo su polivinilo acetato (PVA) priedais.

Krakmolo plėvelė gaminama iš 5 g Kollotex krakmolo, 0; 1; 3; 5; 10 g glicerino ir 45; 44; 42; 40; 30 g H<sub>2</sub>O tirpalo. Kaitinama 30 min palaikant 80 – 85 °C temperatūrą, kol susidaro klampus koloidinis homogeninis tirpalas. Glicerinas naudojamas kaip plastifikatorius plėvelėje. Karštas mišinys išliejamas ant plastiko Petri lėkštelių ir paliekama džiūti kambario temperatūroje. Plėvelės džiūvimo trukmė priklauso nuo džiovinimo temperatūros ir plėvelės storio. Išdžiovinta krakmolo plėvelė atsargiai nulupama nuo lėkštelės.

Analogiškai buvo suformuota 20 % želatinos, glicerino bei vandens tirpalo plėvelė ir palikta džiūti kambario temperatūroje.

Pastebėta, kad maišant 20 % želatinos tirpalą susidaro labai daug oro burbuliukų, kurie trukdo būti vienalytei, tolygiai plėvelei. Išdžiovinta plėvelė yra gana elastinga, bet su labai daug pasilikusių oro burbuliukų. Todėl buvo pabandyta sumaišyti šiuos du krakmolo ir želatinos tirpalus į vieną masę ir formuoti naujas plėveles. Bet buvo pastebėta, kad susidarę želatinoje oro burbuliukai niekur neišnyko, nors ir viso proceso metu maišymas buvo ne per greitas ir tolygus.

Įvertinus plėvelių išvaizdą nustatyta, kad tolygiausios plėvelės gautos naudojant Kollotex krakmolą, nes su juo gavosi elastingiausios bei vienalytiškos plėvelės. Pagal rezultatus parinktas optimalus komponentų (vanduo, krakmolas, glicerinas) santykis.

Pasirinkus optimalų medžiagų kiekį plėvelių gavimui, buvo bandoma pridėti skirtingais kiekiais (5; 10 ir 20 g) polivinilo acetato (PVA) ir naujai formuojamos plėvelės buvo išlietos plastiko Petri lėkštelėse ir paliktos džiūti kambario temperatūroje. Tam, kad plėvelės būtų kuo

vienodesnės ir būtų lengviau jas palyginti, buvo liejamas vienodos masės mišinys po ~10,500 g į lėkšteles. Džiūvimo laikas buvo visų vienodas, tai 7 paros. Išdžiovintos plėvelės atsargiai nulupamos nuo Petri lėkštelių. Jos buvo vienalytės ir labai elastingos.



**9 pav.** Plėvelės iš Kollotex krakmolo su skirtingu PVA priedu

Atliktas plėvelių stabilumo tyrimas laikant jas skirtinguose tirpaluose.

Suformuotos plėvelės sukarpomos 1 cm<sup>2</sup> gabaliukais, gabaliukai pasveriami 0,000 g tikslumu analitinėmis svarstyklėmis ir pamerkami į keturis skirtingus tirpalus skirtingiems laiko tarpams:

- 1) distiliuoto vandens;
- 2) 10 % amonio hidrofosfatas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>;
- 3) 10 % amonio dihidrofosfatas NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;
- 4) 10% amonio sulfatas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tirpumo tyrimai atliekami laikant plėveles skirtingos pH vertės, skirtingos sudėties terpėse bei nustatant jų svorio kitimą skirtingais laiko tarpais, tai 1 val, 24 val ir 48 val. Bandiniai įdedami į mėgintuvėlius su tirpalais, supurtomi, kad plėvelių gabaliukai nukristų į dugną ir po nustatyto laiko mėginiai nufiltruojami, atskiriami nuo tirpalo. Išimami mėginiai džiovinami kambario temperatūroje ir pasveriami. Tyrimo rezultatai pateikiami toliau esančiose diagramose.

Po 1, 24 ir 48 val apžiūrėjus mėgintuvėlius, pastebėta, kad mėginiai būdami nejudinami tirpaluose liko nepakeitę formos, bet bandant mėginius išimti, kai kurie pakeitė savo formą, t. y. suiro.

Iš šių rezultatų galima daryti prielaidą, kad stabiliausia ir tyrimams labiausiai tinkanti plėvelė yra iš krakmolo su polivinilo acetato priedu.

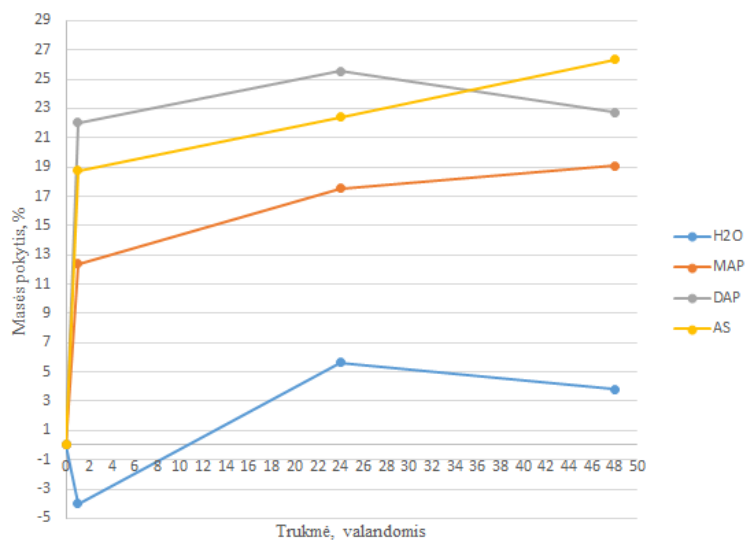
Tirpumas (%) apskaičiuotas pagal formulę:

$$S = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \cdot 100,$$

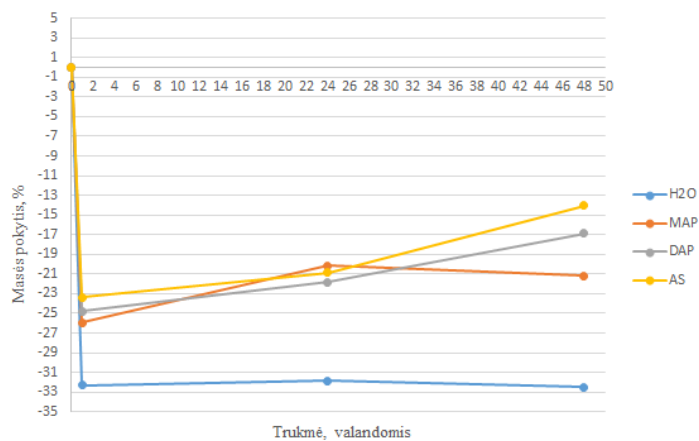
čia:  $m_1$  – pradinė plėvelės masė, g;

$m_2$  – ištrauktos iš tirpalo išdžiovintos plėvelės masė, g.

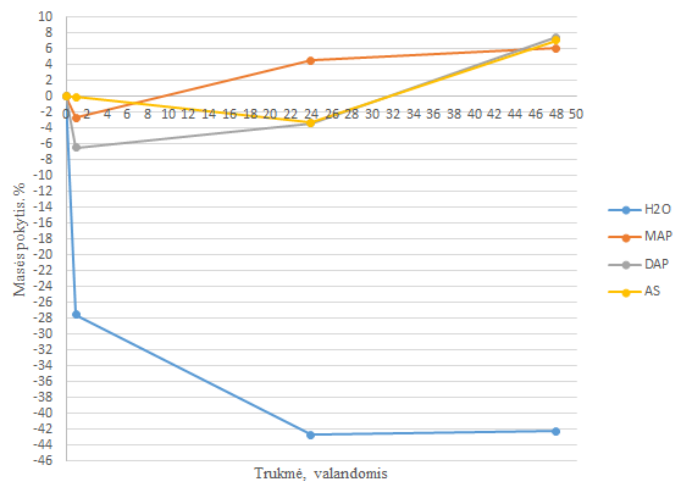
Plėvelių stabilumo (tirpimo, brinkimo) tyrimo rezultatai pateikiami 10 - 15 paveiksluose ir priede 1 lentelėje.



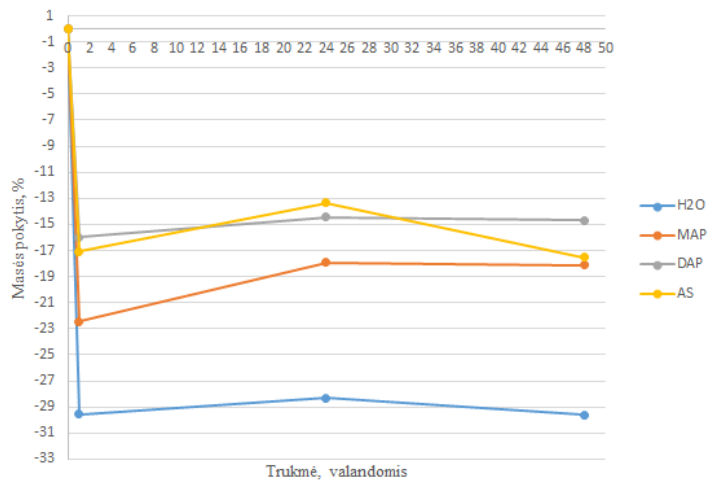
**10 pav.** Krakmolo plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai



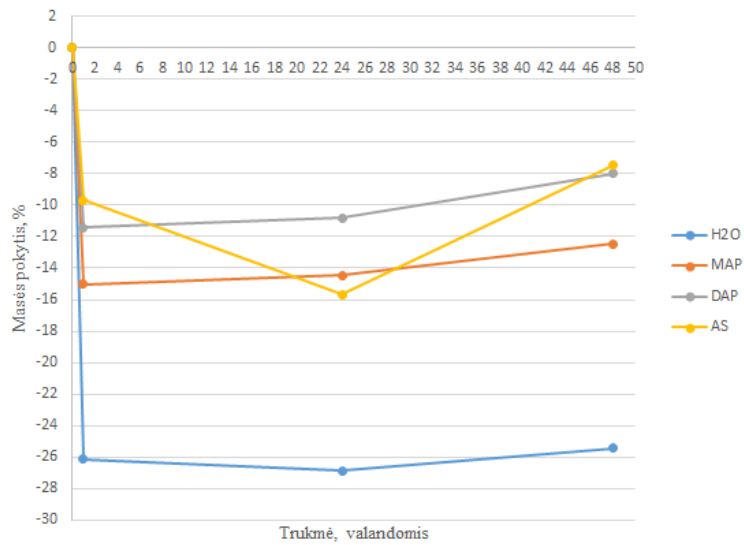
**11 pav.** Krakmolo su glicerinu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai



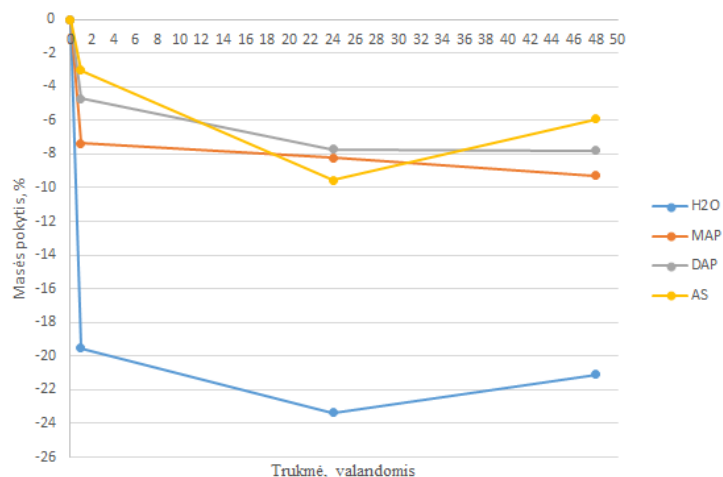
12 pav. Krakmolo su želatina ir glicerinu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai



13 pav. Krakmolo su 5 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai



14 pav. Krakmolo su 10 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai



**15 pav.** Krakmolo su 20 % PVA priedu plėvelės tirpimo tyrimo rezultatai

Bandinių tirpumo eksperimentiniai rezultatai parodė, jog plėvelės skirtingose terpėse elgiasi nevienodai. Analizuojant krakmolo plėvelės bandinių tirpimo tyrimo duomenis (10 pav.) matoma, kad jie visuose druskų tirpaluose netirpsta, o jų masės padidėja. Tai leidžia spręsti, kad į plėvelę difunduoja ne tik vanduo, bet ir druskos, nes vandenyje laikomų bandinių masės pokyčiai svyruoja  $\pm 5\%$  ribose, kai druskų tirpaluose registruojamas  $\sim 25\%$  masės padidėjimas (DAP tirpale) po 24 valandų.

Syryavimai galimi dėl eksperimentinių duomenų skaičiavimo kartojant bandinius.

Analizuojant krakmolo su glicerinu plėvelės bandinių tirpimo tyrimo duomenis (11 pav.) matoma, kad jie visuose druskų tirpaluose ir vandenyje tirpsta, jų masė mažėja.

Krakmolo su želatina ir glicerinu plėvelės bandinių tirpimo tyrimo duomenis (12 pav.) matoma, kad bandiniai esantys vandenyje labai gerai tirpsta, jų masė mažėja, o bandinių tirpintų DAP ir AS druskų tirpaluose masės pokyčiai svyruoja  $\pm 7\%$  ribose. Bandiniai tirpinti MAP druskų tirpale netirpsta, masė didėja.

Analizuojant plėvelės iš krakmolo su 5, 10 ir 20 % PVA priedu bandinių tirpimo tyrimo duomenis (13 – 15 pav.) matoma, kad bandiniai visuose druskų tirpaluose bei vandenyje tirpsta. Jų masė mažėja, o labiausiai vandenyje.

Šie rezultatai rodo, kad terpės poveikis PVA plėvelės masės kitimui nėra tiesiogiai priklausanti nuo pH vertės. Sorbciniai procesai ir plėvelės masės prieaugis priklauso nuo tirpale esančių druskų.

### 3.3 Rišamųjų medžiagų (polivinilo acetato) savybių tyrimas

Įvertinus skirtingų plėvelių atsparumą laikant jas trąšų tirpaluose, tolimesniems tyrimams pasirinkta plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu. Plėvelė sukarpoma 1 cm<sup>2</sup> gabaliukais,



gabaliukai pasveriami 0,000 g tikslumu analitinėmis svarstyklėmis ir pamerkami į keturis skirtingus tirpalus (distiliuotas vanduo H<sub>2</sub>O, 10 % amonio hidrofosfatas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 10 % amonio dihidrofosfatas NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ir 10 % amonio sulfatas (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 7 parom.

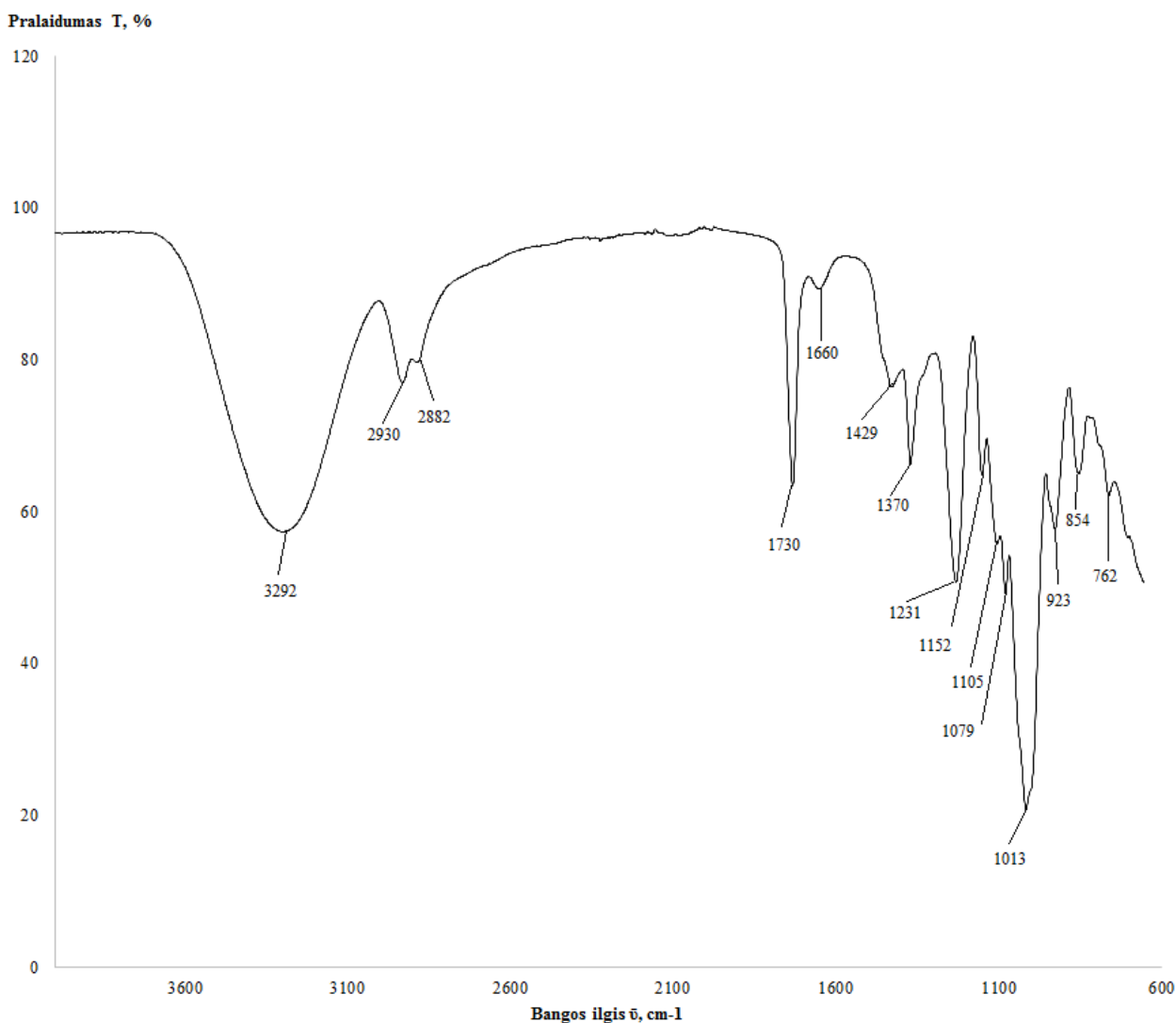
Masės pokyčio rezultatai pateikti 7 lentelėje.

**7 lentelė.** Plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu masės pokytis

	m <sub>1</sub> , g	m <sub>2</sub> , g	Δm, g	Δm, %	Δm, % vid.
H <sub>2</sub> O	0,076	0,055	-0,021	-27,63	-28,93
	0,086	0,060	-0,026	-30,23	
MAP	0,110	0,095	-0,015	-13,64	-17,71
	0,124	0,097	-0,027	-21,77	
DAP	0,110	0,098	-0,012	-10,91	-11,52
	0,099	0,087	-0,012	-12,12	
AS	0,082	0,059	-0,023	-28,05	-21,09
	0,092	0,079	-0,013	-14,13	

Iš lentelėje pateiktų duomenų matome, kad plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu bandinių tirpumo tyrimo duomenys labai panašūs kaip ir buvo pavaizduota 14 paveiksle. Tiesiog tirpinimo laikas dabar buvo ilgesnis, tai ir atitinkamai daugiau plėvelės ištirpo visuose druskų tirpaluose bei vandenyje.

Siekiant detaliau išanalizuoti plėvelių pokyčius tirpaluose buvo užrašyti bandinių, išlaikytų 7 paras skirtinguose tirpaluose ir išdžiovintų IR spektrai. Palyginimui buvo užrašytas IR spektras ir netirpintos analogiškos plėvelės. Šie spektrai pateikiami toliau esančiuose paveiksluose.



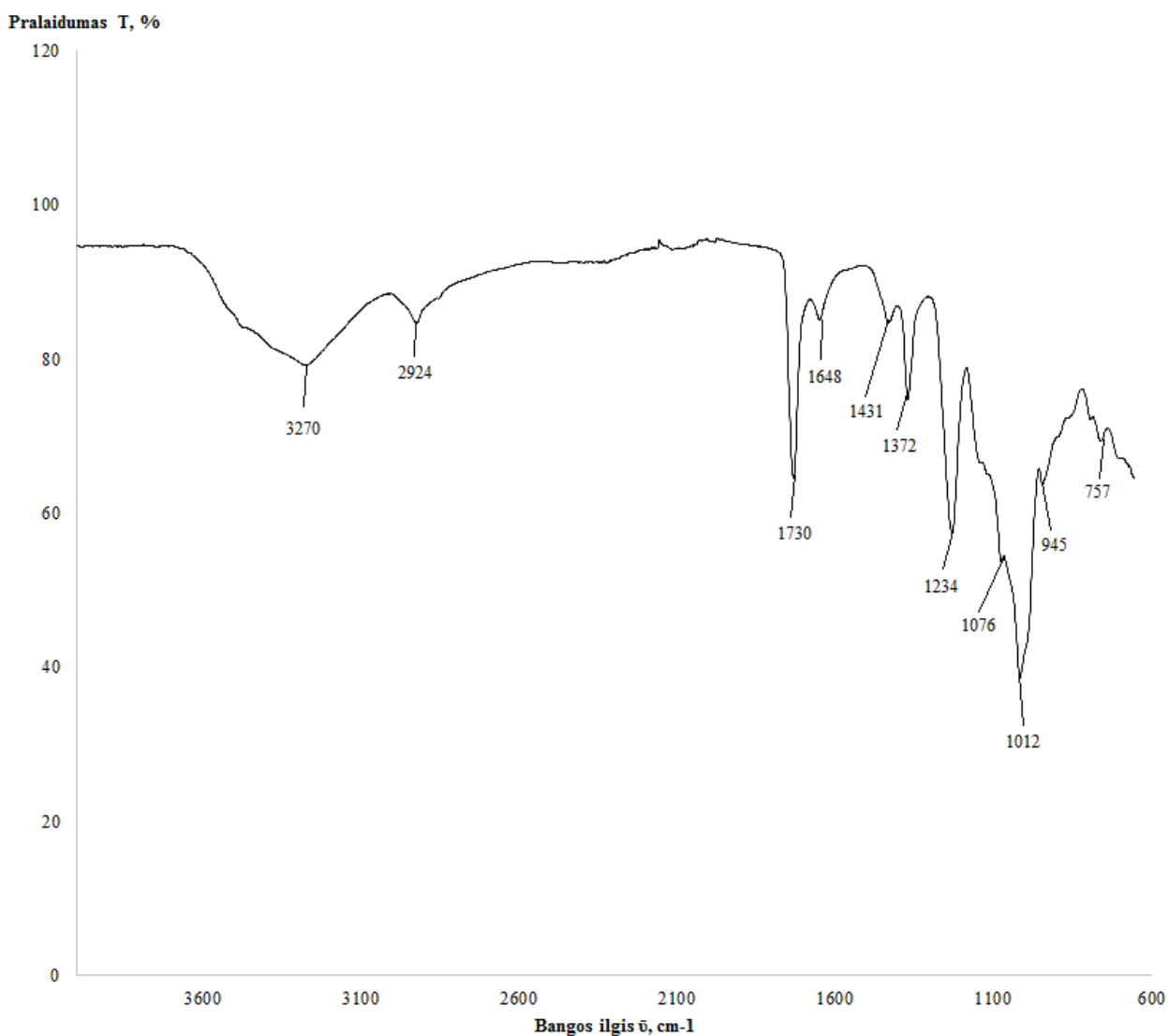
**16 pav.** Netirpintos plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu IR spektras

Netirpintos plėvelės iš krakmolo su 10 % PVA priedu IR spektre matome plačią intensyvią absorbcinę juostą  $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta gali būti priskiriama valentiniams O – H ryšio virpesiams. Šioje spektro dalyje matoma absorbcijos juosta taip pat gali būti ir valentinių =NH grupės virpesių rezultatas. Ši juosta yra plati ir intensyvi, tai leidžia teigti, kad – OH grupė egzistuoja pagrindinėje tiriamos medžiagos struktūroje.

Absorbcijos smailės  $2930$  ir  $2882 \text{ cm}^{-1}$  spektro srityje gali būti priskiriama valentiniams C – H virpesiams bei randama amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonų šioje spektro dalyje.

Siaura ir intensyvi bei mažo intensyvumo absorbcijos smailė  $1730$  ir  $1660 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje priklauso C = O ryšiui. Šioje spektro srityje ties  $1660 \text{ cm}^{-1}$  galimi ir C = N ir C = C valentiniai virpesiai. Šios srities ( $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ ) absorbcija būdinga ir amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonams. C = O valentiniai virpesiai yra vieni būdingiausių. Taigi, galime konstatuoti, kad tiriamojoje medžiagoje – netirpintoje plėvelėje – yra junginių, turinčių karbonilo grupę.

Toliau matome, kad IR spektre yra mažesnio intensyvumo siaurų smailių būdingų CH ir OH deformacijos virpesių ( $1429, 1370\text{ cm}^{-1}$ ), C – O, C – N bei C – C valentinių virpesių ( $1231, 1152, 1105, 1079, 923\text{ cm}^{-1}$ ). Spektre yra ir CH ir NH svyruokliniai virpesiai ( $854, 762\text{ cm}^{-1}$ ) [30, 31].



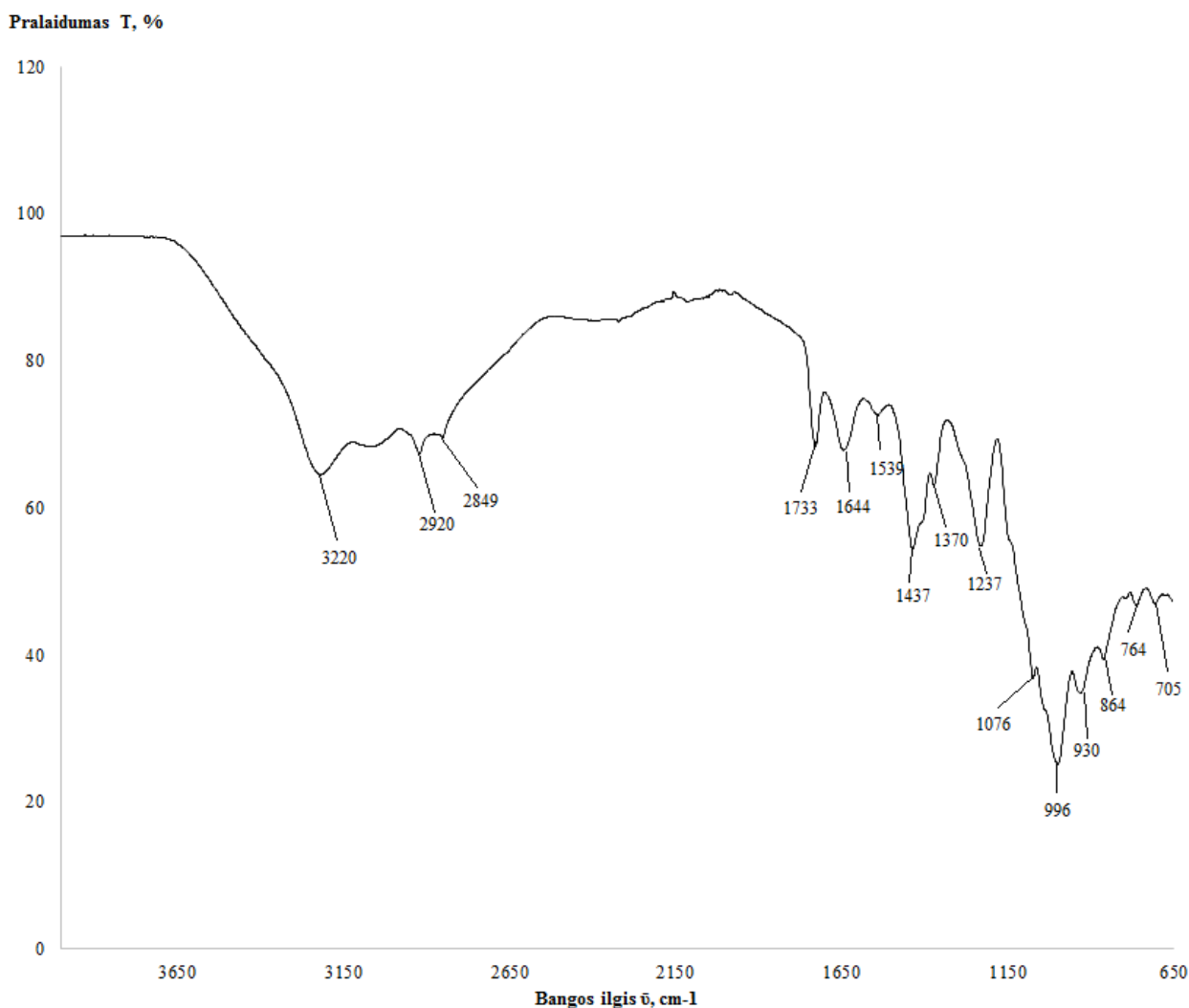
**17 pav.** Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta H<sub>2</sub>O IR spektras

Kaip matome vandenyje tirpintos plėvelės IR spektras šiek tiek skiriasi nuo netirpintos plėvelės spektro. Matome plačią bet neintensyvią absorbcinę juostą  $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta gali būti priskiriama O – H ryšio virpesiams. Šioje spektro dalyje matoma absorbcijos juosta taip pat gali būti ir valentinių =NH grupės virpesių rezultatas.

Absorbcijos smailė  $2924\text{ cm}^{-1}$  spektro srityje gali būti priskiriama valentiniams C – H virpesiams.

Didesnio intensyvumo, bet siaura absorbcijos juosta  $1730 - 1648 \text{ cm}^{-1}$  spektro srityje priklauso  $\text{C} = \text{O}$  ryšiui. Taip pat šioje dalyje galima priskirti randamus amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonai.

Toliau matome, kad IR spektre yra mažesnio intensyvumo siaurų smailių būdingų CH ir OH deformacijos virpesių ( $1431, 1372 \text{ cm}^{-1}$ ), C – O, C – N bei C – C valentinių virpesių ( $1234, 1076, 1012, 945 \text{ cm}^{-1}$ ). Spektre gali būti CH ir NH svyruokliniai virpesiai ( $757 \text{ cm}^{-1}$ ) [30, 31].

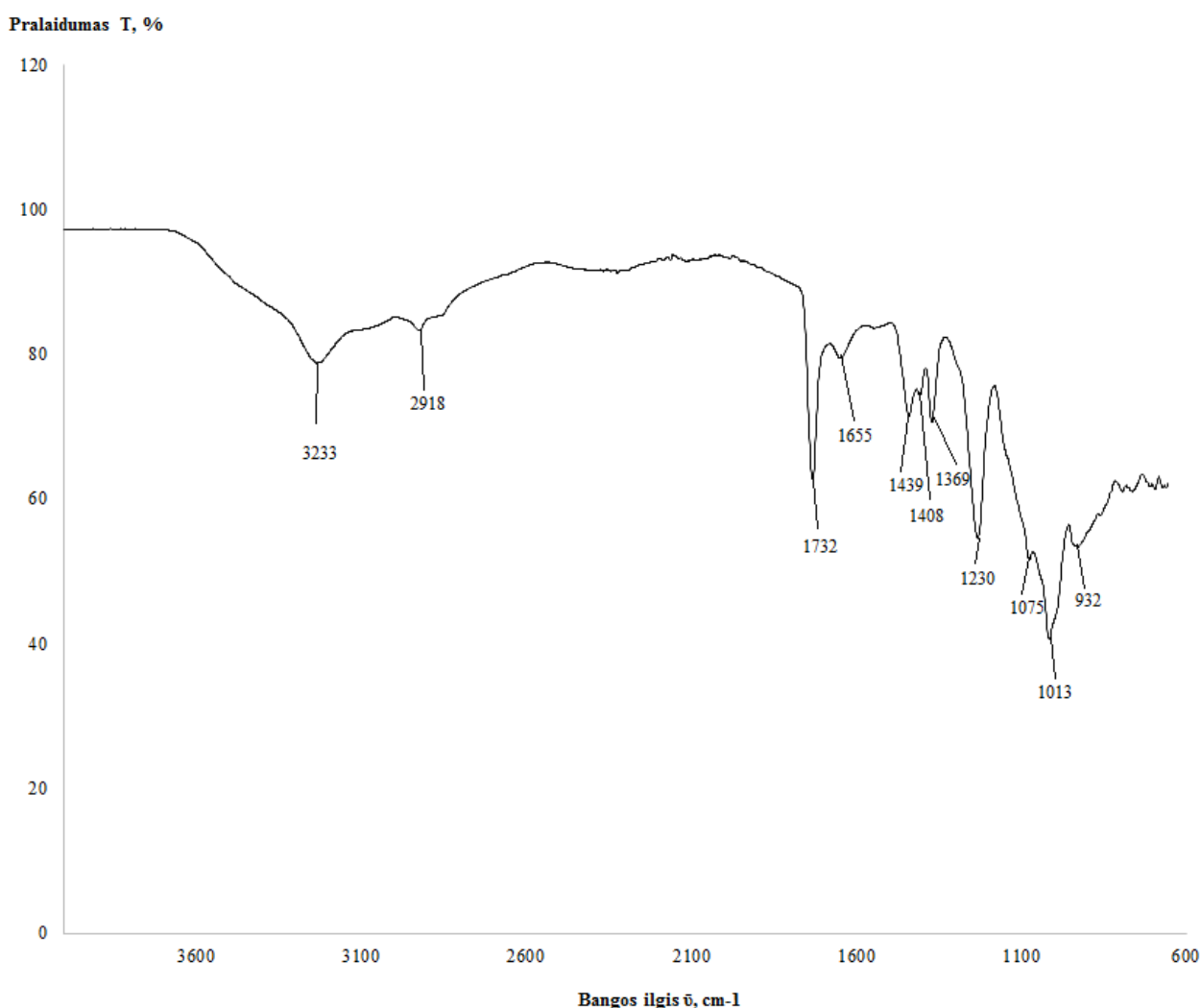


**18 pav.** Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta DAP tirpale IR spektras

Amonio hidrofosphate tirpintos plėvelės IR spektras šiek tiek skiriasi nuo plėvelės tirpintos vandenyje. Matome plačią bet neintensyvią absorbcinę juostą  $3220 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta gali būti priskiriama  $=\text{NH}$  bei O – H valentiniams ryšio virpesiams. Šioje  $2920$  ir  $2849 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje matoma absorbcijos juosta yra ir valentinių C - H grupės virpesių rezultatas. Kaip matome iš rezultatų šioje absorbcijos juostoje yra intensyvesni  $=\text{NH}$  valentiniai virpesiai.

Nedidelio intensyvumo siauros absorbcijos juostos  $1733 - 1644 \text{ cm}^{-1}$  spektro srityje priklauso  $\text{C} = \text{O}$  valentiniams virpesiams. Taip pat galima priskirti ir amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonus.

Toliau matome, kad IR spektre yra mažesnio intensyvumo siaurų smailių būdingų CH ir OH deformacijos virpesių ( $1539, 1437, 1370$  ir  $1237 \text{ cm}^{-1}$ ), C – O, C – N bei C – C valentinių virpesių ( $1076, 996, 930 \text{ cm}^{-1}$ ). Spektre yra ir CH ir NH svyruokliniai virpesiai ( $764$  ir  $705 \text{ cm}^{-1}$ ) [30, 31].

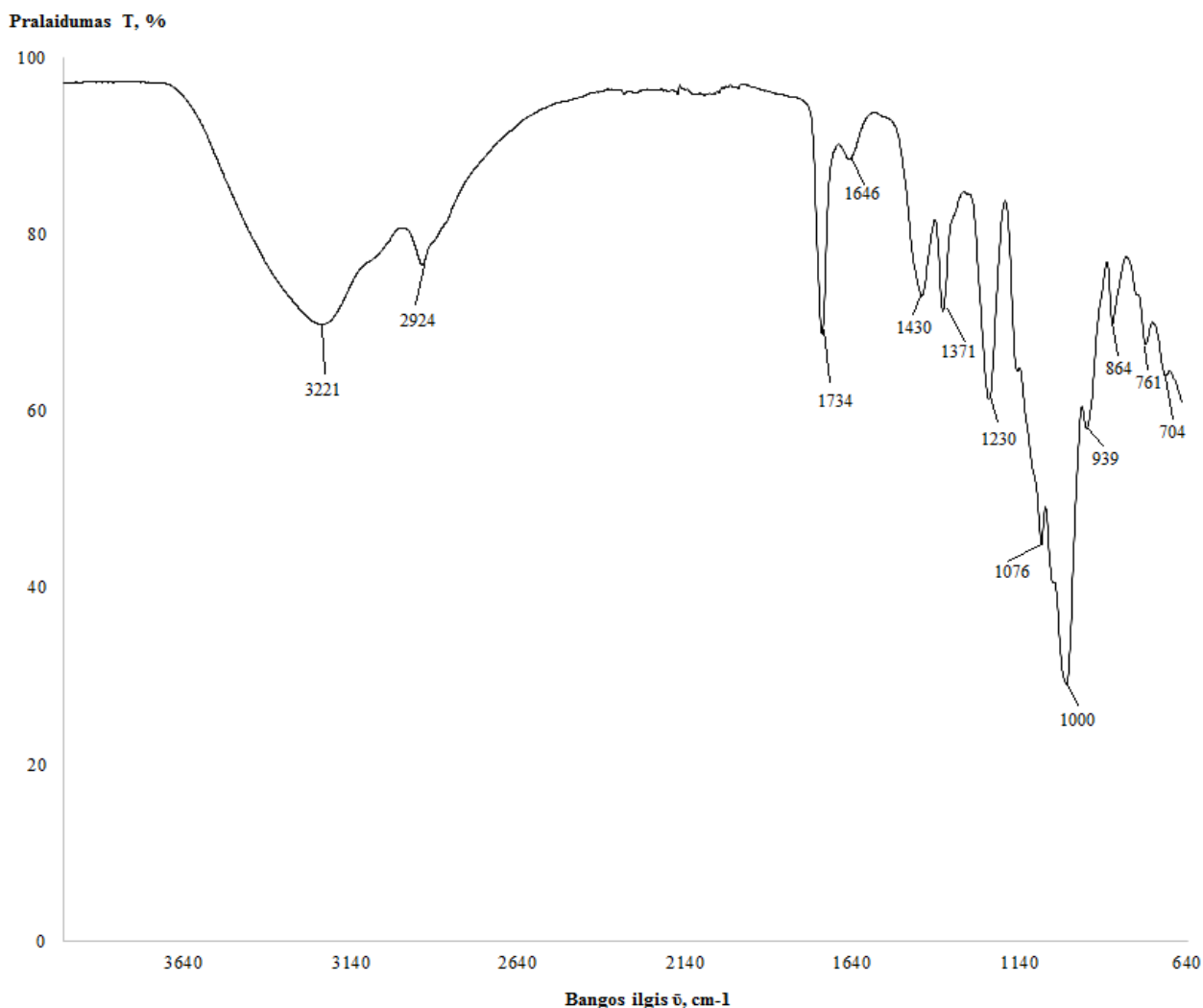


**19 pav.** Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta MAP tirpale IR spektras

Amonio dihidrofosfate tirpintos plėvelės IR spektras taip pat skiriasi nuo prieš tai nagrinėtų plėvelių, bet labai mažai. Matome plačią bet neintensyvią absorbcinę juostą  $3233 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta priskiriama  $=\text{NH}$  bei  $\text{O} - \text{H}$  valentiniams ryšio virpesiams. Šioje  $2918 \text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje matoma absorbcijos juosta būdinga valentinių C - H grupės virpesių rezultatas.

Vidutinio intensyvumo siauros absorbcijos juostos  $1732\text{ cm}^{-1}$  spektro srityje priklauso  $\text{C}=\text{O}$  valentiniams virpesiams.  $1655\text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje galimi ir  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{N}$  bei  $\text{C}=\text{C}$  valentiniai virpesiai. Taip pat galima priskirti ir amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonus.

Toliau matome, kad IR spektre yra mažesnio intensyvumo siaurų smailių būdingų CH ir OH deformacijos virpesių ( $1439$ ,  $1408$ ,  $1369\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{N}$  bei  $\text{C}-\text{C}$  valentinių virpesių ( $1230$ ,  $1074$ ,  $1013$  ir  $932\text{ cm}^{-1}$ ). Spektre yra ir CH ir NH svyruokliniai virpesiai  $761\text{ cm}^{-1}$  [30, 31].



**20 pav.** Plėvelė iš krakmolo su 10 % PVA priedu tirpinta AS tirpale IR spektras

Tirpintos amonio sulfato krakmolas + 10 % PVA plėvelės IR spektre matome plačią vidutinio intensyvumo absorbcinę juostą  $3600-3100\text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje. Ši absorbcijos juosta yra priskiriama valentiniams  $\text{O}-\text{H}$  ryšio virpesiams. Šioje spektro dalyje matoma absorbcijos juosta taip pat būdinga ir valentinių  $=\text{NH}$  grupės virpesiams.

Absorbcijos smailės  $2924\text{ cm}^{-1}$  spektro srityje yra priskiriama valentiniams C – H virpesiams.

Siaura vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė  $1734\text{ cm}^{-1}$  spektro dalyje priklauso C = O valentiniam ryšiui. Spektro srityje ties  $1734$  ir  $1660\text{ cm}^{-1}$  galimi ir C = N ir C = C valentiniai virpesiai. Taip pat randami ir amonio  $(\text{NH}_4)^+$  jonai.

Toliau matome, kad IR spektre yra mažesnio intensyvumo siaurų smailių būdingų CH ir OH deformacijos virpesių ( $1430$  ir  $1371\text{ cm}^{-1}$ ), C – O, C – N bei C – C valentinių virpesių ( $1230$ ,  $1076$ ,  $1000$  ir  $939\text{ cm}^{-1}$ ). Spektre yra ir CH ir NH svyruokliniai virpesiai ( $864$  ir  $761\text{ cm}^{-1}$ ) [30, 31].

Visuose paveiksluose matome labai daug panašumų. Vizualiai pastebimi nedideli skirtumai tarp visų paveiksluose esančių IR absorbcinių spektrų. Visuose spektruose nuo  $3500$  iki  $3000\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgis yra būdingas neorganinėms druskoms ir jų dariniams.

### **3.4 Trašų lazdelių gamyba laboratorinėmis sąlygomis ir jų savybių tyrimas**

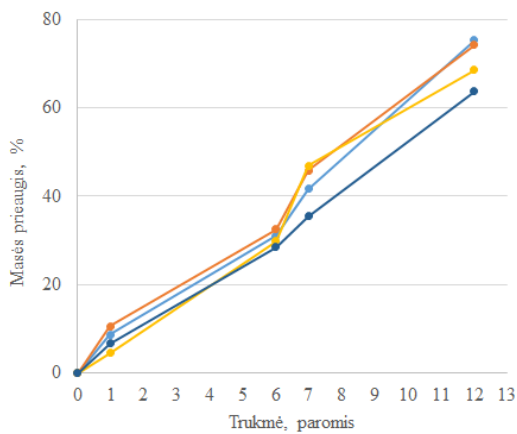
Parinkus bei suderinus komponentus, bei atlikus dengimui naudojamos plėvelės gamybai pagrindinės žaliavos analizę buvo apskaičiuotas medžiagų kiekis, reikalingas sulėtinto veikimo trašoms gaminti. Laboratorinėmis sąlygomis trašų lazdelės buvo formuojamos ekstruzijos būdu išspaudžiant paruoštą žaliavų mišinį per profiliuojantį plyšį.

Formuojant trašų bandinį žaliava (amonio hidrofosfatas) sumalamas ir drėkinamas vandeniui. Bandiniai ruošti su skirtingais drėgmės kiekiais, kiekvieno bandinio gaminant po  $100\text{ g}$ . Visas mišinys kruopščiai sumaišomas. Pagamintos trašų lazdelės buvo džiovinamos aplinkos temperatūroje.

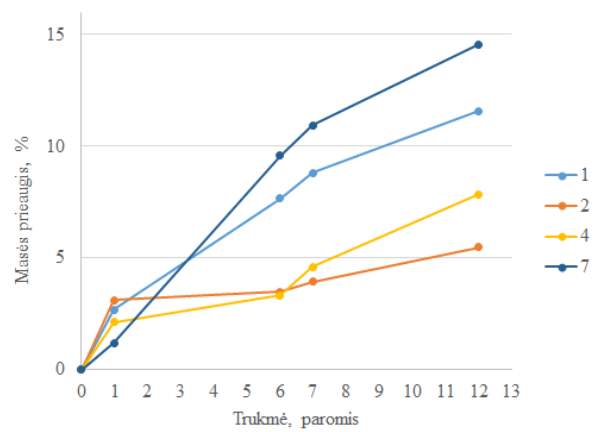
Geriausias mišinio plastiškumas gaunamas kai drėkinimui naudojamas vandens kiekis -  $\sim 10\%$  pagal pradinę žaliavų masę.

Ekspertas tęsiamas atliekant drėgmės sorbcijos tyrimus. Bandiniai buvo laikomi eksikatoriuose skirtingomis aplinkos sąlygomis – virš vandens ir sotaus  $\text{NaNO}_2$  tirpalo, kuris buvo pagamintas ištirpinant  $66\text{ g}$  šios druskos  $34\text{ ml}$  vandens.

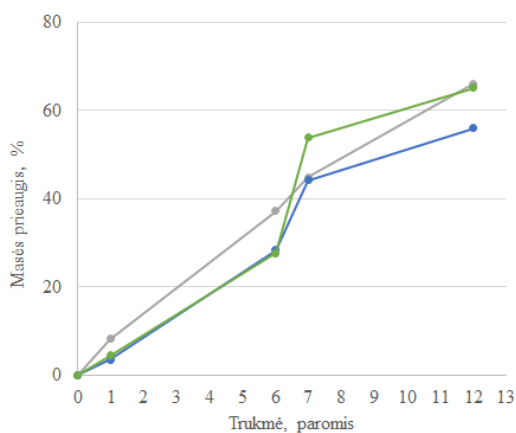
Laikant lazdeles eksikatoriuje virš vandens (oro drėgnis  $90\%$  esant  $21\text{ }^\circ\text{C}$ ) ir virš  $\text{NaNO}_2$  tirpalo (oro drėgnis  $66\%$ ) visų bandinių gauti rezultatai yra pateikiami 21 - 24 paveiksluose ir priede 2 – 3 lentelėse.



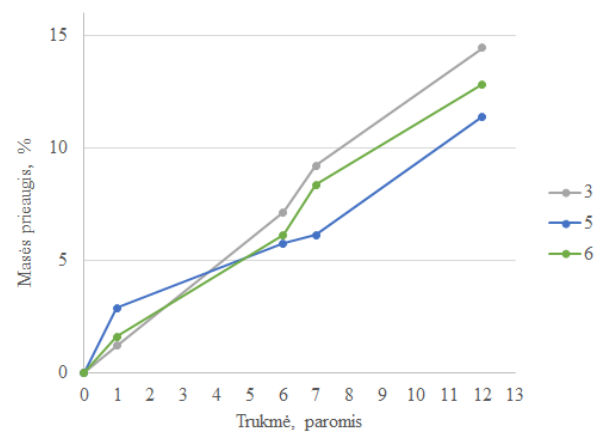
**21 pav.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 90 %)



**23 pav.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 66 %)



**22 pav.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 90 %)



**24 pav.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgniui 66 %)

Atlikus drėgmės sorbcijos tyrimus esant santykiniam oro drėgniui 90 %, pastebėta, kad daugumos bandinių lazdelės po dvylikos parų tampa silpnos ir praranda savo formą, geriausios lazdelės, kurios išlaiko savo formą, išlieka tvirtos, yra 5 ir 7 bandiniai. Šios lazdelės mažiausiai sorbuoja drėgmės, nes buvo geriausiai supresuotos, kadangi bandinių paruošimui naudotas skirtingas drėgmės kiekis.

Laikant lazdeles eksikatoriuje virš  $\text{NaNO}_2$  tirpalo (oro drėgnis 66 % esant 21 °C) iš pateiktų rezultatų matome, kad esant 66 % santykiniam oro drėgniui didžiausias sorbuojamo vandens kiekis yra 7 bandinyje. Mažiausias sorbuojamo vandens kiekis yra 5 bandinyje.

Drėgmės tendencija analogiška kaip ir 90 % oro drėgnio sugerties sąlygomis. Taigi, akivaizdu, kad nuo bandinio suspaudimo priklauso ir tolimesnės savybės.

Atlikus drėgmės sorbcijos tyrimus esant santykiniam oro drėgniui 66 %, pastebėta, kad daugumos bandinių lazdelės po dvylikos parų tampa silpnos, tačiau savo formos nepraranda,



tvirčiausios lazdelės šios sorbcijos metu yra bandinio. Jos palyginti su kitais bandiniais sorbuojama labai mažą drėgmės kiekį.

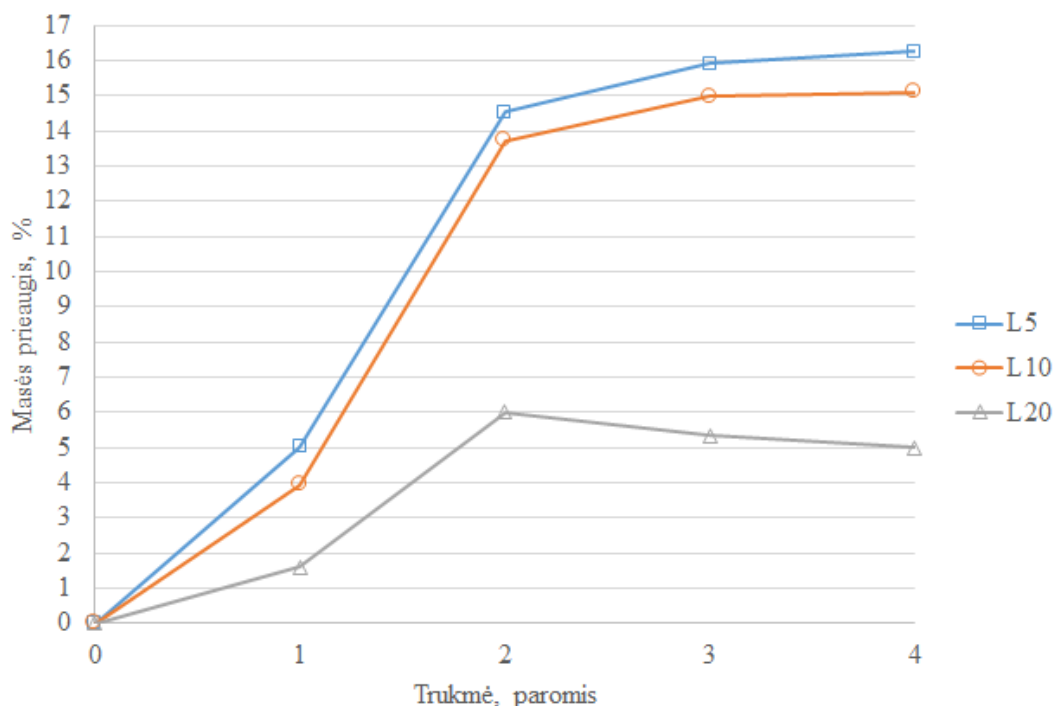
Apibendrinant atliktų sorbcijos tyrimų rezultatus, esant 90 % santykiniam oro drėgnumui, tiek esant 66 % santykiniam oro drėgnumui, pastebime, kad geriausi rezultatai yra gauti analizuojant 5 bandinį. Taip pat mažesnis drėgmės kiekis yra sorbuojamas, esant 66 % santykiniam oro drėgnumui.

### 3.5 Trašų lazdelių padengimas polimerine danga ir jų tirpumo tyrimas

Trašų lazdelės buvo dengiamos krakmolo su polivinilo acetato priedu polimerine danga. Buvo dengimui paruoštos trys polimerinės dangos su skirtingais polivinilo acetato kiekiais jose (5, 10 ir 20 %). Buvo dengiama dviem sluoksniais. Dengti ekstruzijos būdu gauti amonio hidrofosfato trašų lazdelių bandiniai, kurie prieš tai išdžiovinti.

Dengiant lazdeles paruoštos suspensijos sluoksniais, buvo pasveriami lazdelė prieš dengimą ir po jo. Padengtos trašų lazdelės buvo džiovinamos aplinkos temperatūroje.

Siekiant įvertinti dengimo kombinuota krakmolo – PVA danga efektyvumą buvo atlikti dengtų trašų lazdelių drėgmės sorbcijos tyrimai. Laikant lazdeles eksikatoriuje virš vandens (oro drėgnis 90 % esant 21 °C), gauti rezultatai yra pateikiami 25 paveiksle ir priede 4 lentelėje.



**25 pav.** Dengtų lazdelių drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai (esant santykiniam oro drėgnumui 90 % )

Iš gautų rezultatų matyti, kad po trijų parų lazdelių svoris nustoja didėti, taigi bandiniai nebesorbuoja drėgmės. Paveiksle matyti, kad didžiausią vandens kiekį sorbuoja lazdelė padengta su 5 % PVA priedu sluoksniu, mažiausią – padengta su 20 % PVA priedu sluoksniu.

Trąšų lazdelių eksperimentinis tirpumo tyrimas, siekiant įvertinti trąšų padengimo polimerine plėvele efektą, buvo atliekamas pagal tokią eksperimento schema:

Buvo imama po tris lazdeles, kiekviena iš jų buvo padengtos krakmolo su 5, 10 ir 20 % polivinilo acetato priedu danga. Kiekviena lazdelė buvo užpilama 50 ml distiliuotu vandeniu. Bandiniai buvo išimami po 1 paros, po 7 parų, po 14 parų. Skystoje fazėje buvo nustatomas azoto ir fosforo kiekis, taip pat likusi neištirpusi bandinio dalis. Tomis pačiomis sąlygomis, kad būtų gauti palyginamieji duomenys, vandenyje tirpintos ir nedengtos lazdelės.

Eksperimento trukmė ir atlikimo metodika pasirinktos atsižvelgiant į literatūroje pateikiamus ir aprašytus metodus [2, 12], bei pritaikius ją konkrečioms eksperimento sąlygoms ir įvertinant, kad gautieji darbe dengti trąšų bandiniai yra lazdelės.

Analizuojant trąšų bandinių tirpumą pagal ištirpusio bandinio (netirpus likučio) gravimetrinius duomenis akivaizdu, kad ištirpusios medžiagos kiekis mažėja didėjant dangos masei.

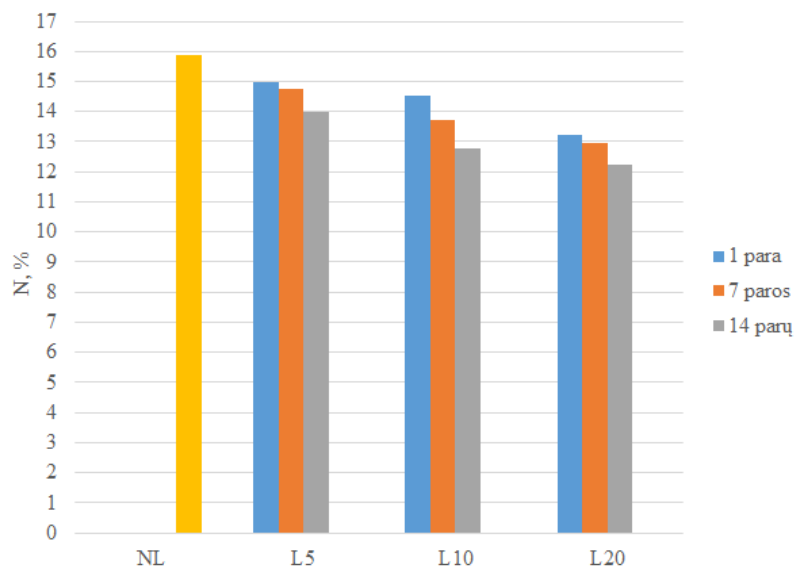
Ilgėjant eksperimento, t. y. maisto medžiagų išsiskyrimo trukmei, netirpus likučio kiekis mažėja, t. y. per 14 dienų ištirpsta daugiau nei per 7 ar 1 parą. Tačiau visas bandinys neištirpo nei vienu atveju.

Atėjus maisto medžiagų nustatymo laikui tirpalas dekantuojamas į kitą kolbą. Stengiamasi, kad neištirpusios medžiagos nepatektų į analizei skirtą tirpalą. Skystoji fazė analizuota, joje cheminės analizės metodais nustatytas azoto ir fosforo kiekis. Kuris apskaičiuotas masės dalimi (%) ir pateiktas 8 lentelėje.

**8 lentelė.** Cheminės analizės metu gauti azoto ir fosforo kiekiai

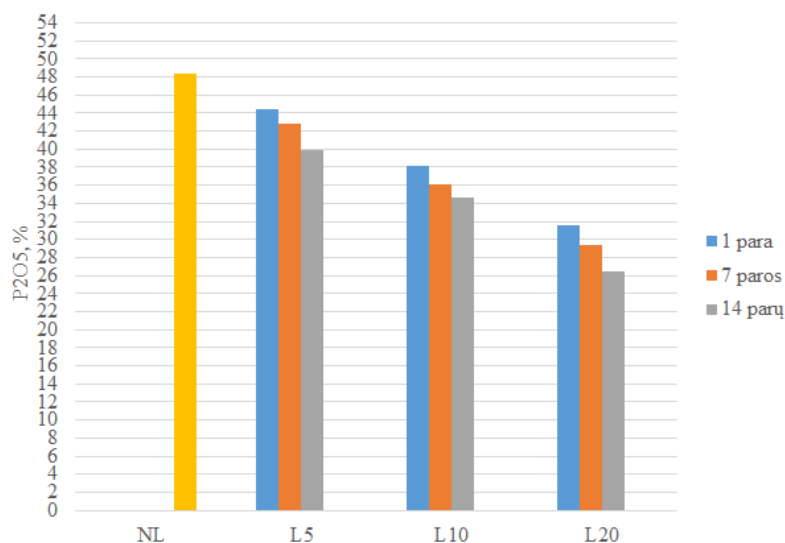
Bandinio Nr.	Žymuo	Bandinio pradinė masė, g	Eksperimento trukmė, paromis	Analizės rezultatai	
				N kiekis, %	P2O5 kiekis, %
1	NL	8,363	1	15,88	48,43
2	L5	8,431	1	14,98	44,48
3	L10	8,687	1	14,55	38,16
4	L20	8,797	1	13,21	31,54
5	L5	8,165	7	14,73	42,87
6	L10	8,652	7	13,72	36,12
7	L20	8,959	7	12,97	29,30
8	L5	8,136	14	13,99	39,95
9	L10	8,664	14	12,77	34,63
10	L20	8,971	14	12,22	26,47

Cheminės analizės metu nustatyti azoto ir fosforo kiekiai kiekvieno bandinio buvo lyginami praėjus 1, 7 ir 14 parų, taip pat esant skirtingam dangos masės kiekiui. Rezultatai pateikiami 26 - 27 paveiksluose.



**26 pav.** DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (N kiekis, %)

Iš 26 paveiksle pateiktų analizės rezultatų akivaizdu, kad ištirpusio azoto kiekis mažėja didėjant polimerinės dangos masės kiekiui. Pastebime, kad azoto kiekis didėja, didėjant tirpinimo trukmei. Visuose bandiniuose daugiausia azoto atpalaiduoja praėjus 14 parų. Maksimalus azoto kiekis nedengtoje DAP trąšų lazdelėje (NL) yra 15,88 %. Azoto koncentracija tirpaluose buvo nustatoma naudojant 3 – 5 kartų pakartojimą ir pateikiamos vidutinės vertės.



**27 pav.** DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (P2O5 kiekis, %)

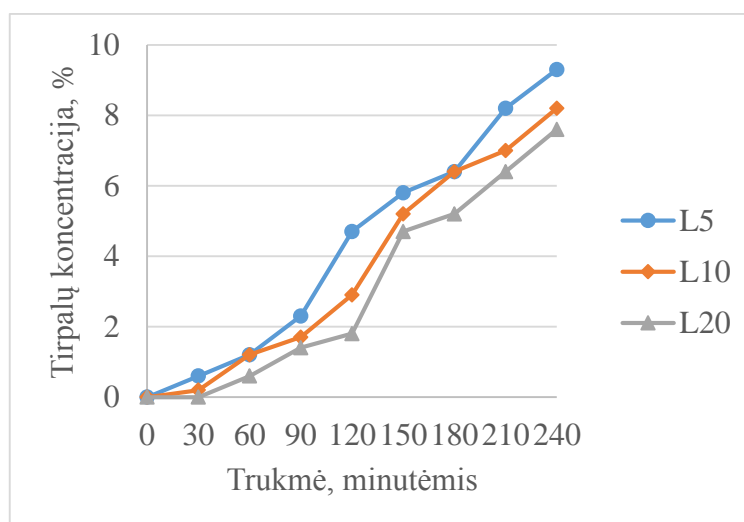
Analizuojant ištirpusio fosforo kiekį bandiniuose, 27 paveiksle pastebime, kad kaip ir azoto kiekio nustatymo metu, fosforo kiekis mažėja, didėjant polimerinės dangos masės kiekiui. Po 14 parų visuose bandiniuose nustatytas didžiausias kiekis fosforo, perėjusio į tirpalą. Palyginti su  $P_2O_5$  kiekiu, perėjusiu į tirpalą iš nedengtos DAP trąšų lazdelės (48,43 %), iš dengtų bandinių į tirpalą patekė ir nustatyti ištirpusio fosforo kiekiai yra ženkliai mažesni.

Analogiški rezultatai yra gauti pakartojant visą trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimą tokiomis pačiomis sąlygomis. Taip pat analizuojant ištirpusias azoto ir fosforo masės dalis, esant skirtingam polimerinės dangos masės kiekiui. Bandinių tyrimų gauti rezultatai yra pateikiami priede 5 lentelėje ir 1 – 2 paveiksluose.

Siekiant, detaliau įvertinti trąšų tirpimo procesą buvo naudojamas ekspres metodas – refraktometrinė analizė, nustatant lūžio rodiklį. Pradžioje sudaryta pradinė priklausomybė  $n = f(c)$ , buvo pagaminti skirtingų koncentracijų (1, 5 ir 10 %) amonio hidrofosfato tirpalai ir išmatuoti jų lūžio rodikliai. Rezultatai parodė, kad didėjant tirpalo koncentracijai, didėja ir tirpalo lūžio rodiklis.

Buvo tiriamos lazdelės, padengtos skirtingomis polimerinės dangomis. Jos pamerktos 50 ml distiliuoto vandens. Viso proceso metu tirpalai buvo maišomi ir kas 30 minučių imami tirpalo bandiniai bei matuojami refraktometru lūžio rodikliai.

Išmatavus tirpalų bandinių, paimtų kas 30 minučių, lūžio rodiklius, pagal gautus rezultatus buvo nustatytos tirpalų koncentracijos vykstant trąšų lazdelių tirpimui. Gauti rezultatai pateikiami 28 paveiksle.

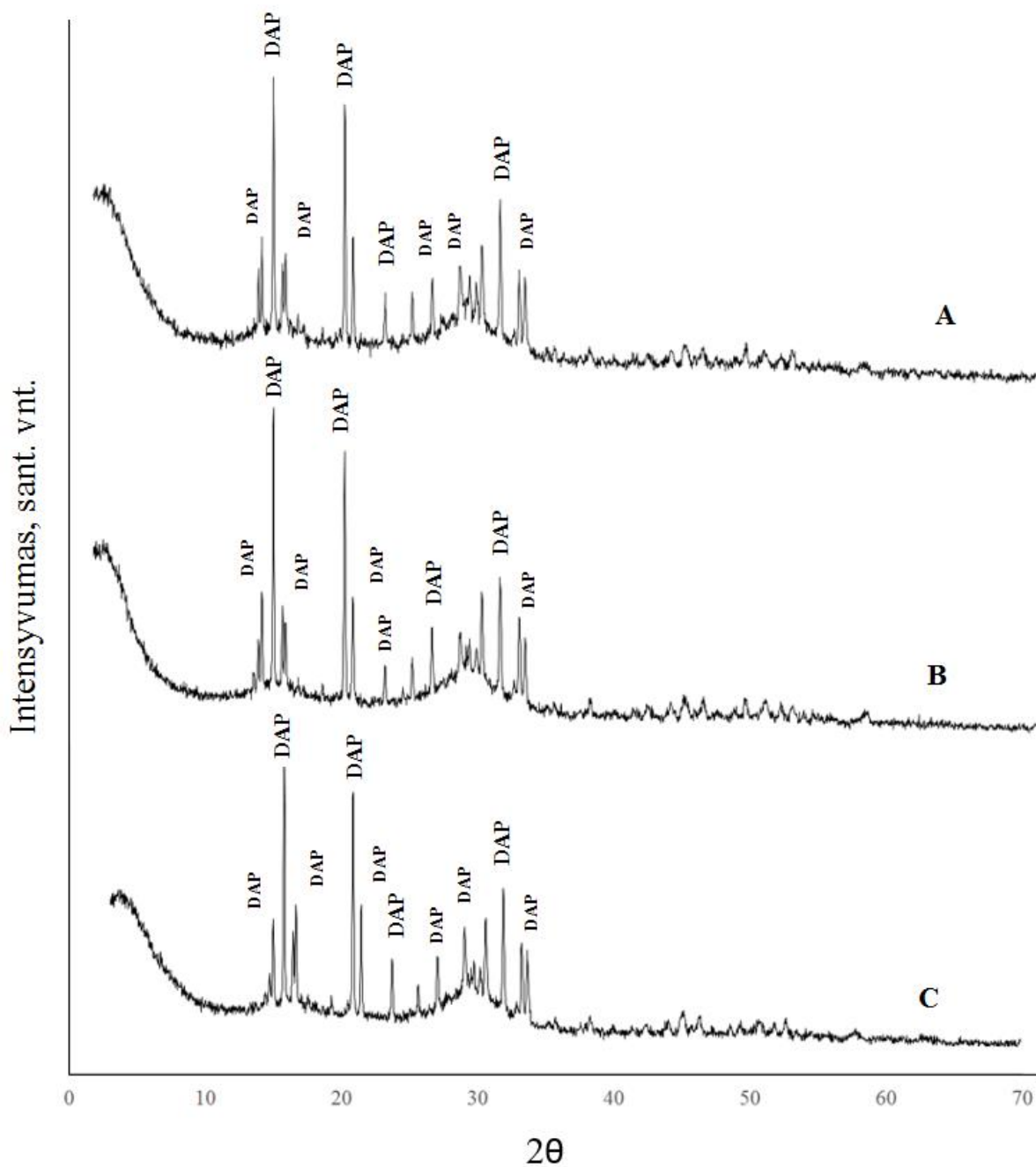


**28 pav.** Tirpalų koncentracijos kitimas

Iš 28 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad lazdelė (L5) su mažiausiu polimerinės dangos sluoksniu tirpsta greičiau ir tirpalo koncentracija su ištirpusiomis maistinėmis medžiagomis

didėja priklausomai nuo tirpinimo trukmės. Tirpinant lazdelę (L20) su didžiausiu PVA priedo kiekiu dangoje praėjus pirmoms 30 minučių tirpalo koncentracija liko nepakitusi ( $c = 0$ ). Iš to galime spręsti, kad trašų lazdelės su 20 % PVA priedu dangoje yra stabiliausios ir jos lėčiausiai atpalaiduoja maistines medžiagas.

Kadangi atliekant trašų tirpinimo tyrimus gaunamas netirpus likutis, tai norint įvertinti šios liekanos sudėtį buvo atlikta XRD analizė. Neištirpę bandinių likučiai buvo atskirti nuo tirpalo, išanalizuoti, susmulkinti. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės pateiktos 29 paveiksle.



**29 pav.** Trašų (DAP) bandinio, padengto krakmolo plėvelė su tam tikru PVA priedo kiekiu rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė: A – L5; B – L10; C – L20

Akivaizdu, kad visos trys kreivės yra labai panašios, difrakcijos maksimumai yra beveik identiški. Difrakcijos maksimumai identifikuoti naudojant kompiuterinę programą ir palyginti su pradiniais techninio amonio hidrofosfato (DAP) XRD duomenimis. Visos smailės esančios šiose (žiūr. 29 pav.) rentgeno difrakcijos kreivėse priklauso amonio hidrofosfatui. Gavus rezultatus, matome, kad lazdelėse esančios trąšos su skirtinga PVA danga po tirpinimo beveik nepakito, nežymiai skiriasi tik smailių intensyvumai.

Polimerinėms ir amorfinėms medžiagoms analizuoti ši analizė netinka, nes tiriant medžiagas klasikiniiais XRD metodais, galima tik konstatuoti, kad tiriamoji medžiaga yra amorfinė ar polimerinė, nes užfiksuojamas tik vienas (gali būti 2 ar net 3) labai platus difrakcinis „kalnas“ (maksimumas), pagal kurį neįmanoma identifikuoti (nustatyti) kokia tai medžiaga [30, 31].

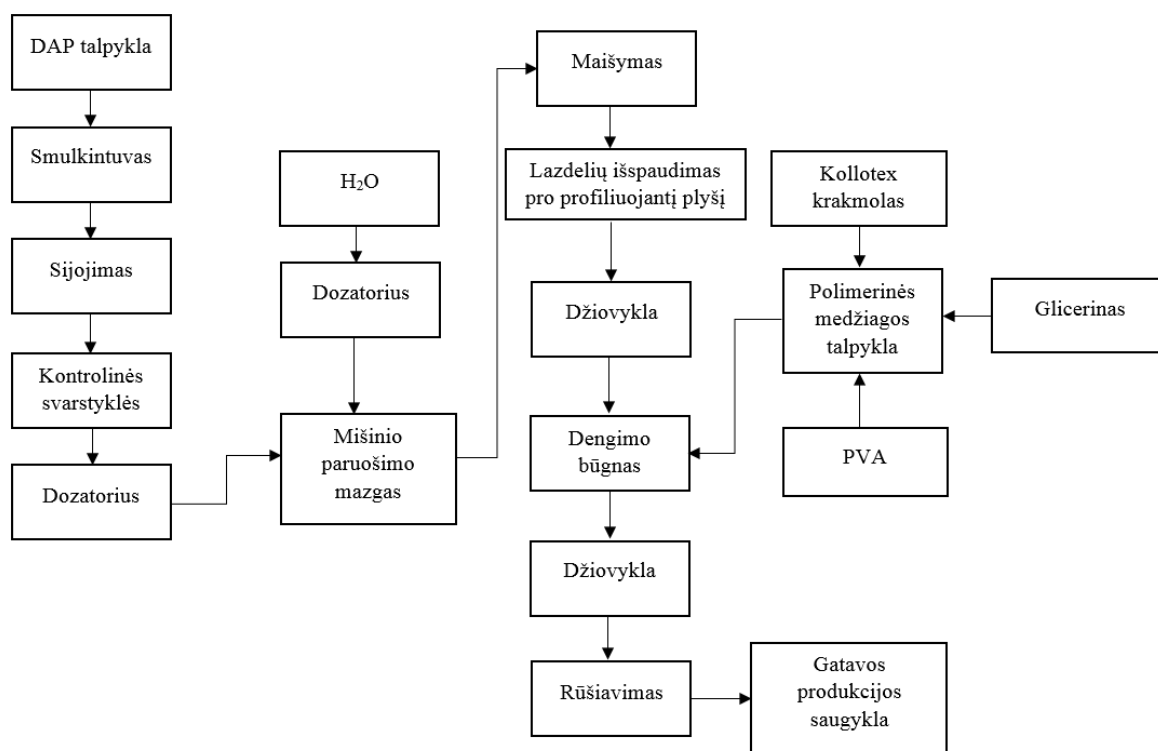
## 4. REKOMENDACIJOS

### 4.1 Technologinės dengtųjų trąšų lazdelių gamybos prielaidos

Atlikti tyrimų rezultatai duoda galimybę parengti technologines prielaidas dengtųjų lazdelių gamybai. Pagrindinės gamybos stadijos būtų:

- sudėtinių trąšų lazdelių gamyba;
- sudėtinių trąšų lazdelių padengimas;
- džiovinimas.

Gaminant ir dengiant trąšų lazdeles, galima keisti markę, žaliavų kiekius ir rišamąją medžiagą. Tai priklauso nuo to, kokius produktus norima gauti. Principinė technologinė schema yra pateikta paveiksle. Šioje technologinėje schemeje nurodytos pagrindinės gamybos stadijos.



**30 pav.** Padengtųjų polimeru sudėtinių trąšų lazdelių gamybos principinė technologinė schema

Žaliava yra tiekiamas iš talpyklos į mišinio paruošimo mazgą. Jos kiekis priklauso nuo pasirinktos trąšų gaminamos masės kiekio. Taip pat į mišinio paruošimo mazgą yra tiekiamas vanduo. Komponentai sumaišomi ir tiekiami į presą, kur supresuojamas mišinys ir spaudžiamas per tam tikros formos (tablečių ar lazdelių) profiliuojantį plyšį. Pagamintos lazdelės yra tiekiamos į džiovyklą, kur neaukštoje temperatūroje yra išdžiovinamos. Išdžiovinintos lazdelės

keliauja į dengimo būgną, į kurį taip pat tiekama polimerinė medžiaga, t. y. polivinilo acetato ir krakmolo dispersija. Lazdelės būgne yra apipurškiamos polimerine medžiaga ir tiekiamos į džiovyklą, kur gana greitai ir neaukštoje temperatūroje yra išdžiovinamos. Išdžiovinotos trąšų lazdelės yra surūšiuojamos ir keliauja į gatavo produkto saugyklą.



## IŠVADOS

1. Atlikta literatūros duomenų analizė apie žinomus ir pramoninį pritaikymą turinčius lėtai veikiančių trąšų gamybos būdus. Pasirinktas gamybos būdas – trąšų lazdelių gavimas ekstruzijos būdu, vėliau jas padengiant tirpumą sulėtinančia danga.
2. Atliktas sulėtinto tirpumo trąšoms gaminti skirtų plėvelių, skirtų paviršiaus padengimui, eksperimentinis sudėties parinkimas naudojant įvairius komponentus ir nevienodais kiekiais/santykiais. Nustatytos dangos paruošimo optimalios sąlygos, atlikta žaliavų ir gautų kompozicijų žaliavų cheminė ir instrumentinė analizė.
3. Laboratorinėmis sąlygomis naudojant azoto – fosforo trąšas kaip žaliavas ekstruzijos būdu pagamintos trąšų lazdelės ir nustatytos optimalios trąšų lazdelių gavimo sąlygos bei įvertintos savybės: pH, drėgmės kiekis. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad drėgmės kiekis produkte nepriklauso nuo pradinės žaliavų drėgmės, bandinių pH vertės yra neutralios (5,1 – 7,1).
4. Atlikti vandens sorbcijos tyrimai esant skirtingam santykiniam oro drėgniui 90 % ir 66 % . Nustatyta, kad mažiausiai drėgmės sugeria trąšos gamintos naudojant didesnę drėgmės kiekį, jos ilgiau džiušta, bet masė yra plastiškesnė ir lazdelės gaunasi geriau supresuotos. O daugiausiai drėgmės sugeria trąšų lazdelės, gamintos su mažesniu drėgmės kiekiu. Sorbuojamos drėgmės kiekis priklauso nuo bandinio suspaudimo.
5. Laboratorinėmis sąlygomis naudojant amonio hidrofosfatą ekstruzijos būdu pagamintos trąšų lazdelės, kurios padengtos paruošta kompozicija iš Kollotex krakmolo su 5, 10 ir 20 % PVA priedu. Trąšų lazdelės padengtos naudojant skirtingas dangas laikant sugeria daug mažiau drėgmės už nedengtas esant santykiniam oro drėgniui 90 %.
6. Ištirta dangos įtaka trąšų lazdelių tirpumui. Pastebėta, kad esant didesniai polimerinės dangos masės kiekiui maistinės medžiagos (azotas, fosforas) yra atpalaiduojamos lėčiau. Taip pat esant ilgesnei išlaikymo trukmei atpalaiduojamas didesnis maistinių medžiagų kiekis.
7. Trąšų tirpumui vertinti kaip ekspres metodas naudota refraktometrinė analizė, nustatyti lūžio rodikliai. Nustatyta, kad tirpalo koncentracija su ištirpusiomis maistinėmis medžiagomis didėja priklausomai nuo tirpinimo trukmės.
8. Atlikta sudėtinių trąšų lazdelių bandinių instrumentinė analizė (rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė) ir gauti rezultatai leidžia teigti kad pagrindinis trąšų komponentas nesąveikauja su dengimui naudojamomis medžiagomis, nes jokie nauji (neidentifikuoti) difrakciniai atspindžiai neregistruojami.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. KUČINSKAS, J. ir kt. Agrochemija: metodinė priemonė. Kaunas: Lututė, 1999. ISBN 9986 – 756 – 63 – 4.
2. Ullmann's Agrochemicals. Fertilizers. 2007. Vol. 1, ISBN: 978 – 3 – 527 – 31604 – 5.
3. SVIKLAS, A. M., R. Paleckienė, R. Šlinkšienė. Specialiosios presuotosios trąšos: gavimas ir savybės. Cheminė technologija. 2007. Nr. 1, ISSN 1392 – 1231.
4. SVIKLAS, A. M., R. Paleckienė. Trąšų agrochemija: metodinė priemonė. Kaunas. 2012. ISBN
5. SVIKLAS, A. M., R. Paleckienė, R. Šlinkšienė. Sudėtinės trąšos: vadovėlis. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 9789955203155.
6. Diamonio fosfatas [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-21]. Prieiga per internetą: <http://www.lifosa.com/lt/diamonio-fosfatas>.
7. James, J. Camberato. Nitrogen in soil and fertilizers. SC Turf grass Foundation News. 2001. Vol. 8, No 1.
8. Controlled and slow release chemical economics [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-19] Prieiga per internetą: <https://www.ihs.com/products/controlled-and-slow-release-chemical-economics-handbook.html>
9. Shaviv, A. Controlled release fertilizers. Israel Institute of Technology. Israel. 2005.
10. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim. 2005
11. Grounds maintenance food turf slowrelease [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-05] Prieiga per internetą: [http://grounds-mag.com/mag/grounds\\_maintenance\\_food\\_turf\\_slowrelease/index.html](http://grounds-mag.com/mag/grounds_maintenance_food_turf_slowrelease/index.html)
12. Trenkel, M. E. Slow- and controlled- release and stabilized Fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture. International fertilizer industry association (IFA) Paris, France. 2010. p. 21 – 26, 101 – 103.
13. Shaviv, A. Advances in Controlled Release of Fertilizers. Advances in Agronomy. 2000. Vol 71. p. 1 – 49
14. GB 14211102. Fertilizer spike.
15. SVIKLAS, A. M., R. Paleckienė, R. Šlinkšienė. Fosforo trąšos: vadovėlis. Kaunas: Technologija. 2006. ISBN 9955 – 25 – 036 – 4.
16. EP 0145682. Method for the production of fertilizer sticks.
17. Fertilizers and their effective use. Introductory chapter of the IFA World Fertilizer. / Use Manual by Prof. Dr. Arnorld Finck Institut Fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde Christian-Albrechts Universitat, Kiel, Germany./ IFA – Publication. Paris. 1999

18. Gelatin chemical strukture [interaktyvus] [žiūrėta 2016-04-25] Prieiga pe internetą: <http://albumen.conservation-us.org/library/c20/kozlov1983.html>
19. Puoci, F., Iemma F., Spizzirri U. G., Cirillo M. ir Picci N., Review: Polymer in Agriculture. American Journal of Agricultural and Biological Sciences 3. 2008. ISSN 1557 – 4989, p. 299 – 314
20. Kaphal, D. L. Biopolimers from renewable resources. Springer. 1998. p. 31 – 33
21. Riku A. Talja. Preparation and charakterization of potato starch films plasticized with polyols. Helsinki, Finland. 2007.
22. David, J. T., Atwell W. A., St Paul Minnesota. USA. 1999
23. Žemaitaitis, A. Polimerų fizika ir chemija: metodinė priemonė. Kaunas. 2001, p. 126, 223 – 224
24. Krogars, K. Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a sudy on free films and coating. Helsinki. 2003
25. Plasticizer [interaktyvus] [žiūrėta 2016-05-02] Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ba-1965-0048.ch001>
26. Diammonium Phosphate [interaktyvus] [žiūreta 2016-04-25] Prieiga per internetą: <http://www.cropnutrition.com/diammonium-phosphate>
27. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS REGLAMENTAS (EB) Nr. 2003/2003 2003 m. spalio 13 d. dėl trąšų
28. LST EN 15476:2009: Trąšos. Nitratinio ir amoniakinio azoto nustatymas pagal Devardą
29. LST EN 15479:2009: Trąšos. Spektrofotometrinis biureto nustatymas amonio hidrofosphate
30. ŠAUČIŪNAS R., K. Baltakys, A. Baltušnikas. Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. Kaunas: UAB „Vitae Litera“. 2007 p. 244
31. MICKEVIČIUS, Donatas. Cheminės analizės metodai: vadovėlis, 1 dalis. Vilnius: Žiburio leidykla, 1998. ISBN 9986 – 524 – 20 – 2

## PRIEDAI

**1 lentelė. Plėvelių tirpimo tyrimo rezultatai**

Krakmolas																	
1						24						48					
	m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.		m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.		m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.
H2O	0.02	0.018	-0.002	-10.00	-4.01	H2O	0.015	0.016	0.001	6.67	5.64	H2O	0.018	0.019	0.001	5.56	3.80
	0.018	0.016	-0.002	-11.11			0.019	0.02	0.001	5.26			0.018	0.02	0.002	11.11	
	0.022	0.024	0.002	9.09			0.02	0.021	0.001	5.00			0.019	0.018	-0.001	-5.26	
MAP	0.018	0.023	0.005	27.78	12.41	MAP	0.021	0.022	0.001	4.76	17.56	MAP	0.019	0.022	0.003	15.79	19.08
	0.02	0.023	0.003	15.00			0.018	0.021	0.003	16.67			0.021	0.026	0.005	23.81	
	0.018	0.017	-0.001	-5.56			0.016	0.021	0.005	31.25			0.017	0.02	0.003	17.65	
DAP	0.02	0.025	0.005	25.00	22.03	DAP	0.019	0.028	0.009	47.37	25.55	DAP	0.018	0.02	0.002	11.11	22.75
	0.021	0.023	0.002	9.52			0.021	0.024	0.003	14.29			0.021	0.026	0.005	23.81	
	0.019	0.025	0.006	31.58			0.02	0.023	0.003	15.00			0.018	0.024	0.006	33.33	
AS	0.017	0.02	0.003	17.65	18.74	AS	0.017	0.022	0.005	29.41	22.40	AS	0.017	0.02	0.003	17.65	26.33
	0.023	0.029	0.006	26.09			0.019	0.021	0.002	10.53			0.017	0.025	0.008	47.06	
	0.016	0.018	0.002	12.50			0.022	0.028	0.006	27.27			0.021	0.024	0.003	14.29	
Krakmolas + Glicerinas																	
1						24						48					
	m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.		m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.		m1,g	m2,g	Δm,g	Δm, %	Δm,%vid.
H2O	0.033	0.022	-0.011	-33.33	-32.30	H2O	0.039	0.026	-0.013	-33.33	-31.87	H2O	0.033	0.023	-0.01	-30.30	-32.52
	0.028	0.02	-0.008	-28.57			0.04	0.026	-0.014	-35.00			0.031	0.022	-0.009	-29.03	
	0.04	0.026	-0.014	-35.00			0.033	0.024	-0.009	-27.27			0.034	0.021	-0.013	-38.24	
MAP	0.03	0.023	-0.007	-23.33	-25.90	MAP	0.035	0.029	-0.006	-17.14	-20.13	MAP	0.033	0.025	-0.008	-24.24	-21.17
	0.031	0.023	-0.008	-25.81			0.037	0.03	-0.007	-18.92			0.034	0.028	-0.006	-17.65	
	0.028	0.02	-0.008	-28.57			0.037	0.028	-0.009	-24.32			0.037	0.029	-0.008	-21.62	
DAP	0.026	0.02	-0.006	-23.08	-24.78	DAP	0.031	0.024	-0.007	-22.58	-21.81	DAP	0.03	0.027	-0.003	-10.00	-16.86
	0.027	0.021	-0.006	-22.22			0.028	0.022	-0.006	-21.43			0.033	0.026	-0.007	-21.21	
	0.031	0.022	-0.009	-29.03			0.028	0.022	-0.006	-21.43			0.031	0.025	-0.006	-19.35	
AS	0.032	0.024	-0.008	-25.00	-23.33	AS	0.031	0.025	-0.006	-19.35	-20.83	AS	0.032	0.029	-0.003	-9.38	-14.05
	0.028	0.021	-0.007	-25.00			0.032	0.026	-0.006	-18.75			0.033	0.032	-0.001	-3.03	
	0.02	0.016	-0.004	-20.00			0.041	0.031	-0.01	-24.39			0.037	0.026	-0.011	-29.73	

**1 lentelė.** (tęsinys) Plėvelių tirpimo tyrimo rezultatai

Krakmolas + Želatina + Glicerinas																	
1						24						48					
	ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.
H2O	0.055	0.04	-0.015	-27.27	-27.51	H2O	0.043	0.024	-0.019	-44.19	-42.70	H2O	0.06	0.034	-0.026	-43.33	-42.22
	0.052	0.036	-0.016	-30.77			0.044	0.025	-0.019	-43.18			0.053	0.031	-0.022	-41.51	
	0.049	0.037	-0.012	-24.49			0.054	0.032	-0.022	-40.74			0.055	0.032	-0.023	-41.82	
MAP	0.041	0.039	-0.002	-4.88	-2.71	MAP	0.041	0.042	0.001	2.44	4.57	MAP	0.046	0.05	0.004	8.70	6.07
	0.043	0.045	0.002	4.65			0.044	0.047	0.003	6.82			0.042	0.047	0.005	11.90	
	0.038	0.035	-0.003	-7.89			0.045	0.047	0.002	4.44			0.042	0.041	-0.001	-2.38	
DAP	0.041	0.036	-0.005	-12.20	-6.48	DAP	0.055	0.054	-0.001	-1.82	-3.36	DAP	0.05	0.053	0.003	6.00	7.48
	0.042	0.041	-0.001	-2.38			0.05	0.048	-0.002	-4.00			0.044	0.046	0.002	4.55	
	0.041	0.039	-0.002	-4.88			0.047	0.045	-0.002	-4.26			0.042	0.047	0.005	11.90	
AS	0.049	0.051	0.002	4.08	-0.05	AS	0.054	0.052	-0.002	-3.70	-3.29	AS	0.036	0.039	0.003	8.33	7.04
	0.04	0.039	-0.001	-2.50			0.048	0.046	-0.002	-4.17			0.038	0.042	0.004	10.53	
	0.058	0.057	-0.001	-1.72			0.05	0.049	-0.001	-2.00			0.044	0.045	0.001	2.27	
Krakmolas + 5g lipalo																	
1						24						48					
	ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.
H2O	0.035	0.025	-0.01	-28.57	-29.57	H2O	0.034	0.024	-0.01	-29.41	-28.32	H2O	0.036	0.026	-0.01	-27.78	-29.59
	0.036	0.026	-0.01	-27.78			0.032	0.024	-0.008	-25.00			0.032	0.022	-0.01	-31.25	
	0.034	0.023	-0.011	-32.35			0.036	0.025	-0.011	-30.56			0.037	0.026	-0.011	-29.73	
MAP	0.037	0.029	-0.008	-21.62	-22.46	MAP	0.032	0.026	-0.006	-18.75	-17.93	MAP	0.038	0.032	-0.006	-15.79	-18.10
	0.034	0.026	-0.008	-23.53			0.049	0.04	-0.009	-18.37			0.054	0.044	-0.01	-18.52	
	0.036	0.028	-0.008	-22.22			0.042	0.035	-0.007	-16.67			0.045	0.036	-0.009	-20.00	
DAP	0.04	0.032	-0.008	-20.00	-15.96	DAP	0.049	0.041	-0.008	-16.33	-14.42	DAP	0.033	0.028	-0.005	-15.15	-14.70
	0.037	0.033	-0.004	-10.81			0.033	0.03	-0.003	-9.09			0.038	0.032	-0.006	-15.79	
	0.041	0.034	-0.007	-17.07			0.056	0.046	-0.01	-17.86			0.038	0.033	-0.005	-13.16	
AS	0.034	0.029	-0.005	-14.71	-17.10	AS	0.04	0.033	-0.007	-17.50	-13.33	AS	0.036	0.03	-0.006	-16.67	-17.50
	0.036	0.029	-0.007	-19.44			0.04	0.036	-0.004	-10.00			0.046	0.037	-0.009	-19.57	
	0.035	0.029	-0.006	-17.14			0.032	0.028	-0.004	-12.50			0.043	0.036	-0.007	-16.28	

**1 lentelė.** (tęsinys) Plėvelių tirpimo tyrimo rezultatai

Krakmolas + 10g lipalo																	
1						24						48					
	ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.
H2O	0.055	0.042	-0.013	-23.64	-26.12	H2O	0.036	0.027	-0.009	-25.00	-26.87	H2O	0.037	0.028	-0.009	-24.32	-25.42
	0.053	0.04	-0.013	-24.53			0.06	0.044	-0.016	-26.67			0.034	0.025	-0.009	-26.47	
	0.053	0.037	-0.016	-30.19			0.038	0.027	-0.011	-28.95			0.055	0.041	-0.014	-25.45	
MAP	0.057	0.048	-0.009	-15.79	-15.04	MAP	0.037	0.032	-0.005	-13.51	-14.44	MAP	0.036	0.032	-0.004	-11.11	-12.45
	0.055	0.046	-0.009	-16.36			0.058	0.049	-0.009	-15.52			0.045	0.039	-0.006	-13.33	
	0.054	0.047	-0.007	-12.96			0.056	0.048	-0.008	-14.29			0.031	0.027	-0.004	-12.90	
DAP	0.042	0.038	-0.004	-9.52	-11.42	DAP	0.037	0.031	-0.006	-16.22	-10.82	DAP	0.034	0.029	-0.005	-14.71	-7.97
	0.056	0.05	-0.006	-10.71			0.053	0.046	-0.007	-13.21			0.034	0.032	-0.002	-5.88	
	0.057	0.049	-0.008	-14.04			0.033	0.032	-0.001	-3.03			0.03	0.029	-0.001	-3.33	
AS	0.051	0.047	-0.004	-7.84	-9.67	AS	0.037	0.031	-0.006	-16.22	-15.67	AS	0.041	0.036	-0.005	-12.20	-7.46
	0.052	0.047	-0.005	-9.62			0.034	0.028	-0.006	-17.65			0.033	0.032	-0.001	-3.03	
	0.052	0.046	-0.006	-11.54			0.038	0.033	-0.005	-13.16			0.028	0.026	-0.002	-7.14	
Krakmolas + 20g lipalo																	
1						24						48					
	ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.		ml,g	m2,g	Δm,g	Δm,%	Δm,%vid.
H2O	0.049	0.038	-0.011	-22.45	-19.53	H2O	0.049	0.037	-0.012	-24.49	-23.38	H2O	0.036	0.029	-0.007	-19.44	-21.08
	0.039	0.031	-0.008	-20.51			0.057	0.045	-0.012	-21.05			0.052	0.042	-0.01	-19.23	
	0.032	0.027	-0.005	-15.63			0.061	0.046	-0.015	-24.59			0.057	0.043	-0.014	-24.56	
MAP	0.041	0.037	-0.004	-9.76	-7.38	MAP	0.048	0.043	-0.005	-10.42	-8.23	MAP	0.075	0.065	-0.01	-13.33	-9.27
	0.041	0.037	-0.004	-9.76			0.035	0.031	-0.004	-11.43			0.035	0.034	-0.001	-2.86	
	0.038	0.037	-0.001	-2.63			0.035	0.034	-0.001	-2.86			0.043	0.038	-0.005	-11.63	
DAP	0.039	0.038	-0.001	-2.56	-4.70	DAP	0.043	0.048	0.005	11.63	-7.71	DAP	0.047	0.044	-0.003	-6.38	-7.81
	0.034	0.032	-0.002	-5.88			0.048	0.044	-0.004	-8.33			0.062	0.055	-0.007	-11.29	
	0.053	0.05	-0.003	-5.66			0.053	0.039	-0.014	-26.42			0.052	0.049	-0.003	-5.77	
AS	0.044	0.042	-0.002	-4.55	-3.01	AS	0.052	0.046	-0.006	-11.54	-9.57	AS	0.064	0.058	-0.006	-9.38	-5.91
	0.043	0.044	0.001	2.33			0.056	0.05	-0.006	-10.71			0.059	0.055	-0.004	-6.78	
	0.044	0.041	-0.003	-6.82			0.031	0.029	-0.002	-6.45			0.063	0.062	-0.001	-1.59	

**2 lentelė.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai esant 90 % santykiniam oro drėgniui

Bandiniai	Laikas, paromis				
	0	1	6	7	12
	Masės pokytis, %				
1	0.000	8.758	31.043	41.684	75.198
2	0.000	10.548	32.474	45.818	74.196
3	0.000	8.196	37.211	44.834	66.121
4	0.000	4.539	29.844	46.898	68.572
5	0.000	3.513	28.389	44.182	55.957
6	0.000	4.471	27.631	53.813	65.165
7	0.000	6.728	28.457	35.471	63.633

**3 lentelė.** Drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai esant 66 % santykiniam oro drėgniui

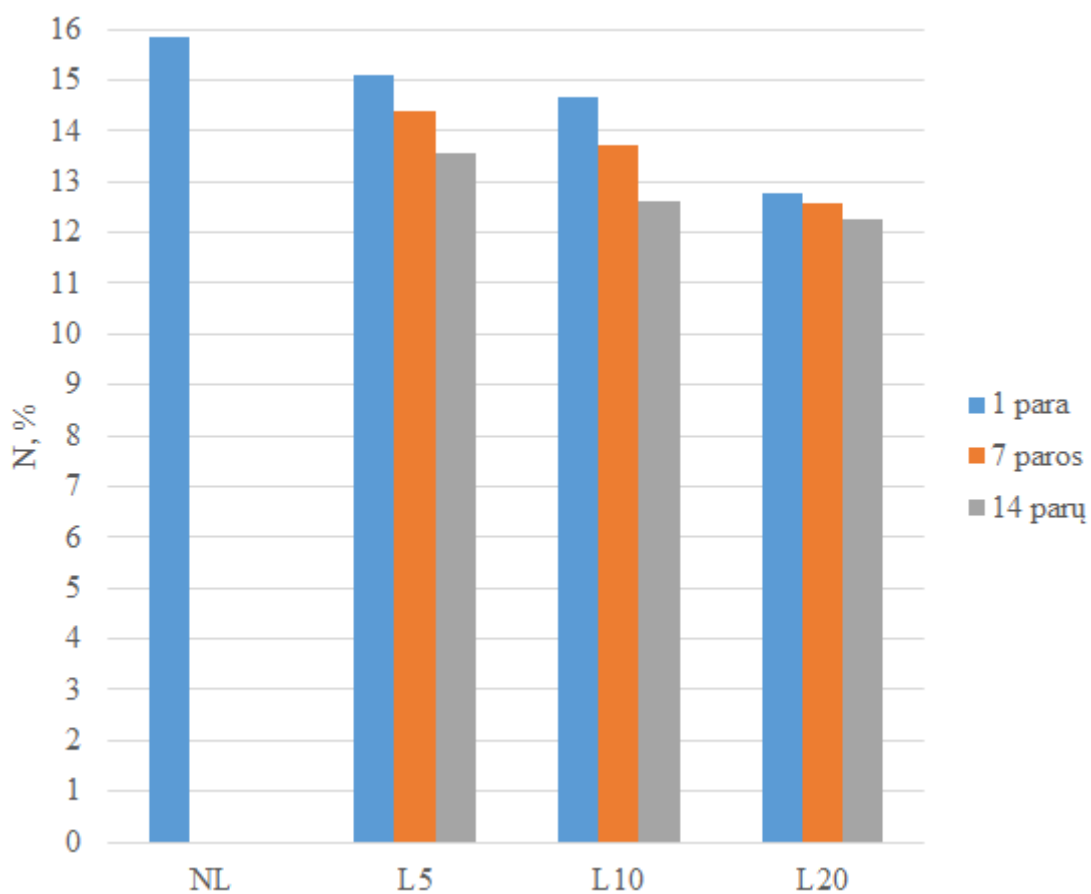
Bandiniai	Laikas, paromis				
	0	1	6	7	12
	Masės pokytis, %				
1	0.000	2.681	7.672	8.813	11.574
2	0.000	3.121	3.486	3.931	5.475
3	0.000	1.197	7.116	9.212	14.444
4	0.000	2.133	3.314	4.592	7.853
5	0.000	2.879	5.757	6.127	11.385
6	0.000	1.588	6.127	8.354	12.828
7	0.000	1.197	9.568	10.922	14.558

**4 lentelė.** Dengtų polimeru trašų drėgmės sorbcijos tyrimo rezultatai esant 90 % santykiniam oro drėgniui

Bandiniai	Laikas, paromis				
	0	1	2	3	4
	Masės pokytis, %				
L5	0.000	5.022	14.524	15.904	16.252
L10	0.000	3.925	13.723	14.981	15.087
L20	0.000	1.585	5.997	5.333	4.990

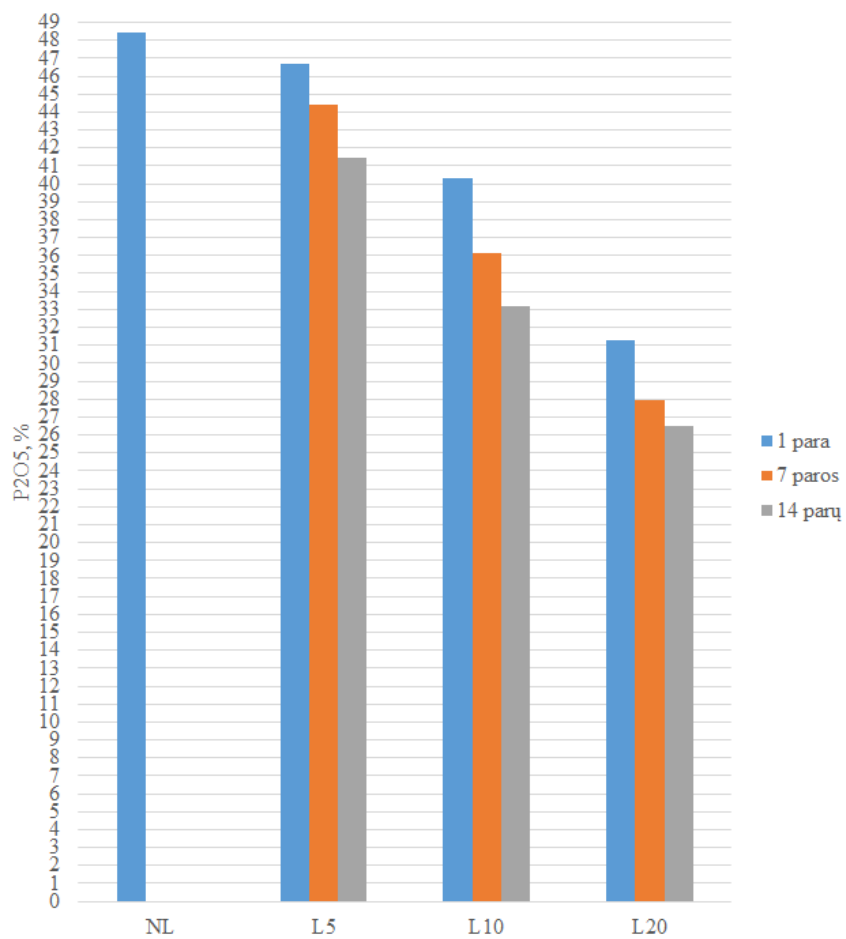
**5 lentelė.** Cheminės analizės metu gauti azoto ir fosforo kiekiai

Bandinio Nr.	Žymuo	Bandinio pradinė masė, g	Eksperimento trukmė, paromis	Analizės rezultatai	
				N kiekis, %	P2O5 kiekis, %
1	NL	8.363	1	15.83	48.43
2	L5	8.431	1	15.09	46.70
3	L10	8.687	1	14.65	53.96
4	L20	8.797	1	12.79	51.86
5	L5	8.165	7	14.39	47.46
6	L10	8.652	7	13.71	42.19
7	L20	8.959	7	12.57	43.25
8	L5	8.136	14	13.57	46.40
9	L10	8.664	14	12.61	46.17
10	L20	8.971	14	12.24	43.19



**1 pav.** DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (N kiekis, %)





**2 pav.** DAP trąšų lazdelių lėto tirpimo tyrimo rezultatai (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kiekis, %)

## CV

Agnė Ščiukienė

Gimė 1990 m. vasario 26 d. Kėdainiuose

1997 – 2009 m. Kėdainių „Atžalyno“ vidurinė mokykla

2009 – 2013 m. Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas,  
bakalauro studijos

2013 – 2016 m. Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas,  
magistro studijos