



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Trąšų tirpumui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Justinas Rabikauskas

Projekto autorius

doc. dr. Rasa Paleckienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Trąšų tirpumui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Justinas Rabikauskas

Projekto autorius

doc. dr. Rasa Paleckienė

Vadovė

doc. dr. Rasa Šlinkšienė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Justinas Rabikauskas

Trąšų tirpumui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Justino Rabikausko, baigiamasis projektas tema „Trąšų tirpumui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės“ 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. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2020-04-22

2020 m. balandžio mėn. 20 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Trąšų tirpimui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas –išanalizuoti lėtai veikiančių trąšų gamybos teoriją, žinomus technologinius sprendimus, įvertinti reguliuojamo tirpumo trąšų technologijos tobulinimo galimybes ir eksperimentiškai gauti trąšų tirpimui reguliuoti tinkančias dangas.

Darbo uždaviniai:

- atlikti literatūros duomenų apžvalgą;
- parinkti žaliavas, tinkančias trąšų dangoms (plėvelėms) gaminti;
- laboratorinėmis sąlygomis pagaminti trąšų dangas (plėveles), nustatyti optimalias gavimo sąlygas bei ištirti jų savybes;
- pasiūlyti principinę technologinę schemą dengtųjų modifikuota danga trąšų gamybai ir pateikti technologines rekomendacijas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Doc. Rasa Paleckienė

2020-03-04

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Justinas Rabikauskas

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Rabikauskas, Justinas. Trašų tirpumui reguliuoti skirtų dangų gavimas ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Paleckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: dangos, lėtai veikiančios trašos (LVT), polivinilo alkoholis (PVA).

Kaunas, 2020. 73 p.

Santrauka

Šio darbo tikslas pagaminti trašų tirpumui reguliuoti tinkančias dangas. Magistro baigiamajame darbe išnagrinėta lėtai veikiančių trašų technologija, pagamintos keturios skirtingos trašų tirpumui reguliuoti tinkančios dangos ir pateiktos technologinės rekomendacijos lėtai veikiančių trašų gamybai.

Literatūros apžvalgoje aptarta lėtai veikiančių trašų raida ir klasifikavimas, žaliavos naudojamos dangų gamyboje, skirtingų dangų sintezės ir savybės. Tiriamojoje dalyje aprašomos naudotos medžiagos, darbe taikyti fizikiniai, cheminiai ir instrumentiniai metodai. Nustatyti optimalūs polivinilo alkoholio, glicerolio, krakmolo ir melasos kiekiai, reikalingi dangų sintezei. Atlikti pagamintų plėvelių brinkinimo, drėgmės sorbcijos, dangų įtakos trašų tirpumo greičiui ir biologinio skaidumo tyrimai. Iš gautų rezultatų nustatyta, kad pagamintos dangos yra stabilios ir tinkamos lėtai veikiančių trašų gamyboje. Keičiant dangų storį ir modifikuojant jas gliceroliu, krakmolu ir melasa galima reguliuoti maisto medžiagų išskyrimo laiką ir trukmę.

Technologinėje dalyje pateikta rekomenduojama principinė lėtai veikiančių trašų gamybos schema. Aptarti reikalavimai siekiant užtikrinti darbuotojų saugą ir sveikatą.

Darbo apimtis – 73 puslapių. Jį sudaro lentelių ir paveikslų sąrašai, santrumpų sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, tiriamoji dalis, technologinės rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados, naudotos literatūros sąrašas ir priedai. Eksperimentinio darbo rezultatai pateikiami 2 – 6 lentelėse, 12 – 42 paveiksluose ir 5 prieduose (13 lentelių, bei 1 paveiksle).

Rabikauskas, Justinas. Preparation and Properties of Coatings for Fertilizer Solubility Control. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Rasa Paleckienė; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering sciences, Chemical Engineering.

Keywords: coatings, slow release fertilizers (SRF), polyvinyl alcohol (PVA).

Kaunas, 2020. 73 p.

Summary

The aim of this work is to produce coatings suitable for regulating the solubility of fertilizers. The master's thesis examines the technology of slow – release fertilizers, produced four different coatings suitable for regulating the solubility of fertilizers and provided technological recommendations to produce slow – release fertilizers.

The development and classification of slow – release fertilizers, materials used in coating production, synthesis and properties of different coatings are discussed in the literature review. The research part describes the materials used, the physical, chemical, and instrumental methods used in the work. The optimal amounts of polyvinyl alcohol, glycerol, starch, and molasses required for the synthesis of coatings were determined. Investigations of the swelling, moisture sorption, the influence of coatings on the solubility rate of fertilizers and biodegradability were performed. From the obtained results it was established that the produced coatings are stable and suitable to produce slow-acting fertilizers. By varying the thickness of the coatings and modifying them with glycerol, starch and molasses, the time and duration of nutrient release can be regulated.

The principal technological scheme recommended to produce slow – release fertilizers is in the technological part. Workers' safety and health requirements are discussed.

Work size – 73 pages. It consists of lists of tables and figures, list of abbreviations, introduction, literature review, research part, technological recommendations, occupational safety and health, conclusions, list of used literature and annexes. The results of experiments are listed in 2 – 6 tables, 12 – 42 figures and 5 appendices (13 tables, and 1 figure).

Turinys

Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas.....	9
Santrumpų ir terminų sąrašas.....	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Lėtai veikiančių trąšų raida ir klasifikacija.....	14
1.2. Lėtai veikiančių trąšų naudojimas.....	16
1.3. Dengtos trąšos	17
1.3.1. Polimerinės dangos	18
1.3.2. Kelių sluoksnių dengimas.....	22
2. Tiriamoji dalis	24
2.1. Metodinė dalis.....	24
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	24
2.1.2. Bendrosios tyrimų metodikos	24
2.1.3. Savybių tyrimai	24
2.1.4. Instrumentinės analizės metodai	26
2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas.....	28
2.2.1. Plėvelių gavimas	28
2.2.2. Savybių tyrimai.....	30
2.2.3. Plėvelių tirpumas (brinkinimas).....	31
2.2.4. Drėgmės sorbcijos tyrimas	34
2.2.5. Plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas	37
2.2.6. Plėvelių biologinio skaidumo tyrimas	40
3. Rekomendacijos	48
4. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	50
Išvados	53
Literatūros sąrašas.....	54
Priedai	60
1 priedas. Plėvelių tirpumo (brinkinimo) tyrimo duomenys	60
2 priedas. Plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)	64
3 priedas. Plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)	66
4 priedas. Plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys	68
5 priedas. Dangų gamybai naudotų žaliavų IR spektrai.....	73

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Darbe naudotos medžiagos	24
2 lentelė. Plėvelių gamybai naudotų medžiagų receptūros.....	28
3 lentelė. Skirtingų storių plėvelių, pagamintų pagal 1 – 4 receptūrą, džiovavimo duomenys.....	29
4 lentelė. Plėvelių storiai išmatuoti mikrometru	31
5 lentelė. Biologinio skaidumo tyrimo smėlyje duomenys.....	41
6 lentelė. Biologinio skaidumo tyrimo dirvožemyje duomenys	41

Paveikslų sąrašas

1 pav. LVT gamybos vystymosi etapai	15
2 pav. LVT klasifikacija	15
3 pav. Daugiausiai LVT naudojančios šalys, 2018 m	16
4 pav. Dengtų trašų maistinių medžiagų išskyrimas [33]	17
5 pav. Siera dengtų trašų maistinių medžiagų atpalaidavimo mechanizmas	18
6 pav. Ricinos aliejaus pagrindu pagamintų poliuretano sintezės schema	20
7 pav. Polivinilo alkoholio (PVA) molekulės struktūrinė grandis	20
8 pav. Superabsorbuojančio polimero sintezės schema	21
9 pav. Dvigubai dengtos lėto atpalaidavimo trašos	22
10 pav. Natūralios kaučiuko – poliakrilo rūgšties dangos sintezės schema	23
11 pav. Mikro dializės kapsulė: A – paruoštos bandymui kapsulės fotografija skaitmeniniu fotoaparatu, B – kapsulės bandinio paruošimo instrukcija	26
12 pav. Plėvelių, paruoštų pagal skirtingas receptūras, išorinis vaizdas: A – 1 receptūrą, B – 2 receptūrą, C – 3 receptūrą, D – 4 receptūrą	30
13 pav. 1 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje	32
14 pav. 2 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje	32
15 pav. 3 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje	33
16 pav. 4 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje	33
17 pav. 1 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)	34
18 pav. 2 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)	35
19 pav. 3 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)	35
20 pav. 4 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)	35
21 pav. 1 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)	36
22 pav. 2 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)	36
23 pav. 3 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)	37
24 pav. 4 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)	37
25 pav. Gradavimo grafikas, lūžio rodiklio priklausomybė nuo karbamido koncentracijos tirpale .	38
26 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 1 receptūros plėvelių dangą	38
27 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 2 receptūros plėvelių dangą	39

28 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 4 receptūros plėvelių dangą.....	40
29 pav. Dursėse 32 paras laikytų plėvelių nuotraukos, darytos skaitmeniniu fotoaparatu: A – 1 receptūros, B – 2 receptūros, C – 3 receptūros, D – 4 receptūros.....	42
30 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių laikytų smėlyje masės pokyčio priklausomybė nuo trukmės.....	42
31 pav. Dursėse laikytos plėvelės po 16 parų: A – 3 receptūros, B – 4 receptūros.....	43
32 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių laikytų dirvožemyje masės pokyčio priklausomybė nuo trukmės.....	43
33 pav. 1 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras.....	44
34 pav. 2 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras.....	45
35 pav. 3 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras.....	45
36 pav. 4 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras.....	46
37 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių optinio mikroskopo nuotraukos.....	47
38 pav. PVA pagrindu pagamintomis dangomis dengto karbamido principinė technologinė schema.....	48
39 pav. Pseudoverdančio sluoksnio granulių padengimo būdai A – viršutinis dengimas, B – apatinis dengimas, C – šoninis dengimas.....	49
40 pav. Trašų granulių dengimas naudojant dengimo būgną.....	49
41 pav. Įpareigojamieji ženklai – būtina dėvėti apsauginį šalną, būtina naudoti klausos apsaugines priemones, būtina mūvėti apsaugines pirštines ir būtina naudoti apsauginį veido skydelį.....	50
42 pav. GHS klasifikacijos piktograma, simbolis: šauktukas.....	51

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

SCU – Sulfur Coated Urea (siera dengtas karbamidas);

GHS – Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals (visuotinai suderinta cheminių medžiagų klasifikavimo ir ženklavimo sistema);

IFA – International Fertilizer Association (tarptautinė trąšų asociacija);

IR – infraraudonoji spinduliuotė;

KFJ – karbamido formaldehidiniai junginiai;

LST – Lietuvos standartizacijos departamentas;

LVT – lėtai veikiančios trąšos.

MAP – monoamonio fosfatas

Įvadas

Kiekvienais metais nauji atradimai įvairiose mokslo srityse pagerina žmonių gyvenimo kokybę. Naujovės pramonės, medicinos ir kitose šakose įtakoja žmonių gyvenimo trukmės ilgėjimą, komfortiškesnių sąlygų kūrimo skatinimą, kas atsispindi vystomose naujose statybose, ir kita. Tačiau vis besiplečiant miestams, dėl pramonės ir gyvenamosios paskirties pastatų plėtros, mažėja apdirbamos žemės ūkio paskirties plotai. Taip pat dėl kasmet didėjančio žmonių skaičiaus, susiduriame su vis ryškesne maisto poreikio problema. Jos sprendimui yra būtina ieškoti metodų, kurių pagalba nenualinant dirvožemio būtų galima gauti didesnius derlius iš šiuo metu jau apdirbamų teritorijų.

Apdirbamų laukų efektyvumo problemai spręsti yra pasitelkiamos trąšos. Jų platus asortimentas leidžia patenkinti skirtingų augalų individualius poreikius ir gauti pastoviai didelius derlius. Tačiau šuo metu rinkoje esančios trąšos turi didelį trūkumą – jų naudojimas gali sukelti ekologinių problemų [1]. Tradicinės trąšos patekusios į dirvožemį nėra iki galo įsavinamos augalų. Pavyzdžiui, efektyvus pasisavinimas iš azoto trąšų pirmaisiais tręšimo metais sudaro tik apie 40 – 60 % [2]. Taip pat tręšiant dirvą tradicinėmis trąšomis, atsižvelgiant į augalo poreikius, tai gali tekti atlikti kelis kartus per sezoną, ir tai lemia produkcijos kainos didėjimą.

Siekiant efektyviau išnaudoti trąšas, patirti mažesnius išplaunamų ir neįsisavinamų maisto medžiagų nuostolius, yra kuriamos lėto ir kontroliuojamo veikimo trąšos (LVT) [3 – 5]. Šių produktų privalumai, lyginant jas su tradicinėmis yra tokie kaip tręšimų skaičiaus sumažinimas iki vieno karto per sezoną, iki galo patenkinami maisto medžiagų poreikiai individualiems augalams viso vegetacijos periodo metu, didesnis maistinių elementų įsisavinimo efektyvumas.

Vienos populiariausių lėto veikimo trąšų yra įvairiomis dangomis dengtos tradicinės trąšos. Ši sritis reikalauja kur kas mažesnių investicijų nei kitų LVT rūšių gamyba ir tyrimai, o gaunami rezultatai patvirtina didelį šių trąšų efektyvumą. Dangoms, kurios yra kuriamos šių trąšų gamyboje, yra naudojami įvairūs gamtiniai ir sintetiniai junginiai [6 – 8]. Didelio dėmesio šioje srityje susilaukia įvairios polimerinės medžiagos [9, 10]. Tačiau dangų gamyboje labai svarbu jų biologinis skaidumas. Taigi medžiagų, kurios yra prastai skaidžios dirvožemyje, dėl ekologinių priežasčių stengiamasi nenaudoti, arba jas taip modifikuoti, kad gautas naujas produktas būtų draugiškas aplinkai. Žaliosios chemijos reikalavimus šioje srityje atitinka daugelis natūralių polimerinių medžiagų. Tačiau jos dažniausiai būna mažiau mechaniškai stiprios ir neretai pasižymi hidrofilinėmis savybėmis. Dėl šios priežasties didelį susidomėjimą šioje srityje kelia sintetinių polimerų, kurie turi puikias dangų formavimo savybes, modifikacijos įvairiomis natūraliomis medžiagomis [11] ir jų derinimas su gamtiniais polimerais.

Papildomai modifikuojant iš natūralių ir sintetinių polimerų sukurtas dangas pasiekiamas tikslaus maisto medžiagų išskyrimo efektas. Tokios dangos yra taikomos ne vien patenkinti skirtingų augalų maistinių medžiagų poreikį, o ir suteikti trąšoms papildomų savybių [12], kurios padėtų pritaikyti naująsias LVT skirtingose klimatinėse sąlygose.

Darbo tikslas – išanalizuoti lėtai veikiančių trąšų gamybos teoriją, žinomus technologinius sprendimus, įvertinti reguliuojamo tirpumo trąšų technologijos tobulinimo galimybes ir eksperimentiškai gauti trąšų tirpumui reguliuoti tinkančias dangas.

Darbo uždaviniai:

- atlikti literatūros duomenų apžvalgą;
- parinkti žaliavas, tinkančias trašų dangoms (plėvelėms) gaminti;
- pagaminti laboratorinėmis sąlygomis trašų dangas (plėveles), nustatyti optimalias gavimo sąlygas bei ištirti jų savybes;
- pasiūlyti principinę technologinę schemą dengtųjų modifikuota danga trašų gamybai ir pateikti technologines rekomendacijas.

1. Literatūros apžvalga

Dėl vis didėjančios žmonių populiacijos kyla rimta problema – didesnis maisto produktų poreikis. Siekiant jį patenkinti būtina efektyviau išnaudoti dirbamuosius žemės plotus [13]. Yra nustatyta, kad tinkamam augalų vystymuisi reikalingi pagrindiniai makroelementai – azotas, fosforas ir kalis, antriniai makroelementai – siera, kalcis, magnis, taip pat mikroelementai, tokie kaip: Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B [14]. Dirvožemyje būtina išlaikyti optimalų jų kiekį. Deja, daugelį metų apdirbant tuos pačius laukus yra didelė rizika nualinti dirvą. Joje pradeda trūkti tam tikrų maisto medžiagų, o tai lemia derliaus mažėjimą. Siekiant to išvengti yra naudojamos trąšos, kurios didina augalams reikalingų maistinių medžiagų kiekius, taip pat, priklausomai nuo sudėties, gali gerinti fizikines ir chemines dirvožemio savybes [15].

Pastaruoju metu pasaulinėje rinkoje yra plati įvairių trąšų pasiūla. Trąšos yra skirstomos į organines (mėšlas, durpės, kompostas, kt.), mineralines (azoto, fosforo, kalio, kompleksines, mikroelementines), taip pat mišrios kilmės [16].

Siekiant geriausio kainos ir kokybės santykio, trąšų efektyvumo didinimo ir sąnaudų tręšimo procesui mažinimo vis plačiau nagrinėjamos lėto ir kontroliuojamo veikimo trąšos. Lėtai veikiančios trąšos (LVT) – tai viena iš labiausiai tobulinamų sričių trąšų pramonėje XXI a. Atsižvelgiant į kasmet didėjančią rinkos paklausą, kuri nuo 2014 iki 2019 metų augo po 6,4 % per metus, o nuo 2020 iki 2025 metų prognozuojama, kad augs 6,3 % per metus tempu [17], suprantamas toks susidomėjimas būtent šia sritimi.

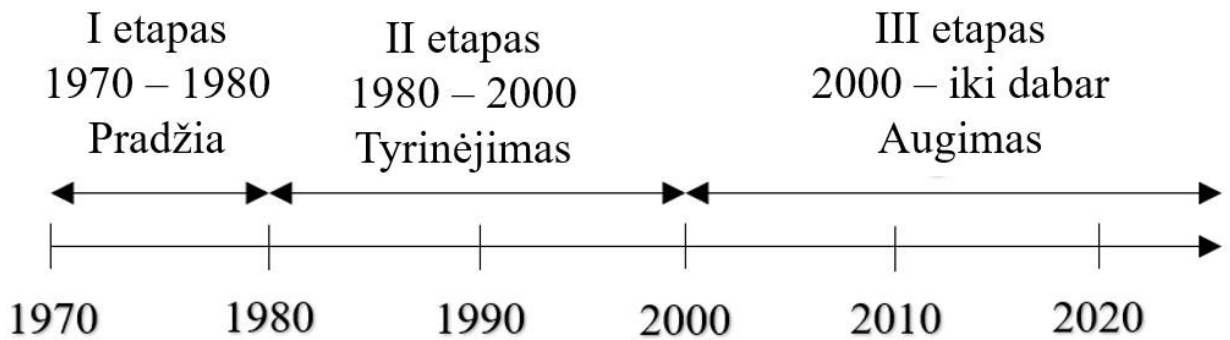
1.1. Lėtai veikiančių trąšų raida ir klasifikacija

Nors pirmieji moksliniai straipsniai apie trąšas, kurias galima būtų priskirti lėto veikimo grupei, yra randami dar 1920 metais, tačiau iki šeštojo praėjusio amžiaus dešimtmečio ši sritis nebuvo aktyviai tiriama. Literatūroje galime rasti, kad yra išskiriami trys pagrindiniai šios pramonės šakos vystymo etapai (žr. 1 pav.) [18].

Nuo 1970 – jų iki 1980 – jų metų vyko pirmasis etapas. Jis įvardijamas kaip pradžia. Šiuo laikotarpiu lėtai veikiančios trąšos (LVT) buvo kuriamos tik konkreitiems augalams. Iki 1980 metų lėtai veikiančias trąšas buvo įprasta skirstyti į keturias grupes:

- mažai tirpius junginius,
- trąšas, kuriose maistinės medžiagos pernešamos augalams dėl mikroorganizmų veiklos,
- junginius, kuriuose maistines medžiagas perneša nešikliai,
- dengtas trąšas.

Pirmojo etapo metu daug dėmesio buvo skirta karbamido formaldehido produktams [19, 20], kurie Jungtinės Amerikos Valstijose jau 1955 metais buvo pradėti gaminami pramoniniu lygiu, bei kitų paprasčiausių dangų gamybai. Vienas elementariausių šio laikmečio pavyzdžių yra dengimas siera [21, 22].



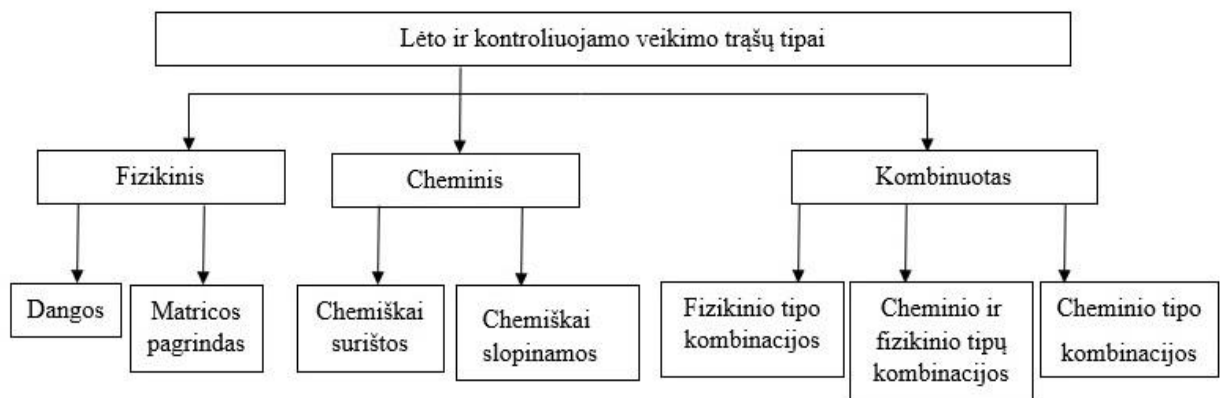
1 pav. LVT gamybos vystymosi etapai

Antrasis etapas apima devintąjį ir dešimtąjį praėjusio amžiaus dešimtmečius. Daugiausia atradimų bei publikacijų susijusių su LVT gamyba bei panaudojimu buvo apie 1990 metus. Šiuo laikotarpiu buvo sukonkretizuoti reikalavimai, kuriuos privalo atitikti idealios lėto veikimo trąšos (Shoji and Gandeza 1992) [23]:

- vieno tręšimo turi pakakti, kad augalų maisto medžiagų poreikiai būtų patenkinti viso augimo laikotarpyje.
- maisto medžiagos turi būti panaudojamos maksimaliai (išskiriamų maisto medžiagų kiekis turi kuo tiksliau atitikti poreikį, kad jos nebūtų išplaunamos iš dirvos).
- minimalus neigiamas poveikis aplinkos orui, vandeniui ir dirvožemiui (trąšos turi iki galo suirti, o jei yra danga, ji turi būti bioskaidi).

Trečiasis etapas, prasidėjęs šio amžiaus pradžioje, vadinamas augimu. Šiame laikotarpyje yra atrandamos naujos, lėtai veikiančių trąšų gamybos metodikos, tobulinami padengimo būdai ir dangų sudėtis, atsižvelgiant į vis populiarėjančius žaliosios chemijos principus. Taip pat yra sudaryta bendrinė lėto ir kontroliuojamo veikimo trąšų klasifikacija (žr. 2 pav.).

Ši klasifikacija suskirsto LVT į tris pagrindinius tipus. Priklausomai nuo lėtinančio maistinių medžiagų išskyrimą mechanizmo yra išskiriami fizikinis, cheminis ir kombinuotas tipai.



2 pav. LVT klasifikacija [24]

Fizikiniam tipui priskiriami mechanizmai, kurie lėtina maisto medžiagų išsiskyrimą dėl fizinio barjero, dangos arba matricos. Taip padengtos trąšos nekontaktuoja su dirvožemiu tiesiogiai. Šis trąšų sulėtinimo būdas paremtas vandens difuzijos ir ištirpusių maistinių medžiagų pernešimo per fizinį barjerą greičiu [25]. Priklausomai nuo dangos sudėties, storio, padengimo kokybės ir aplinkos faktorių, tokių kaip drėgmės kiekis ir aplinkos temperatūra, galima numatyti maistinių medžiagų išsiskyrimo ciklą pagal augalo poreikius.

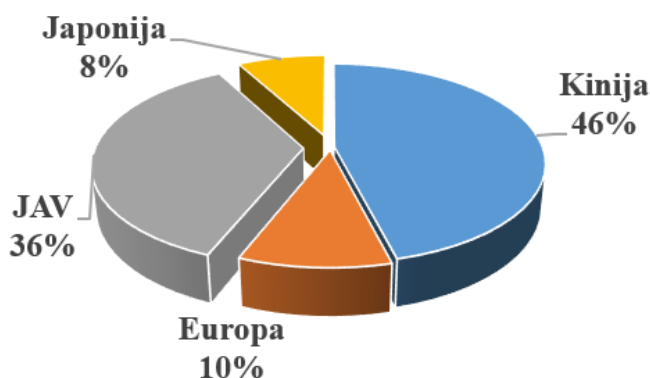
Cheminis tipas yra paremtas cheminių junginių, kurių tirpumas nedidelis, naudojimu arba atskirų reakcijų slopinimu taip kontroliuojant maistinių medžiagų išsiskyrimą [26]. Toks procesas yra efektyvesnis, deja ir gamybos bei tyrimų sąnaudos išauga, o tai tampa stabdančiu veiksniu tobulinant šią sritį.

Kombinuotasis tipas apjungia anksčiau minėtuosius ir laikomas efektyviausiu. Kombinuojant įvairius cheminių ir fizikinių tipų derinius galima pasiekti labai tikslaus maisto medžiagų išsiskyrimo į dirvožemį. Tačiau nors tokių kombinacijų sinergetinis poveikis leidžia pasiekti puikių rezultatų dėl sudėtingo derinimo proceso, galutinio produkto kaina kol kas nėra itin patraukli plačiai rinkai.

1.2. Lėtai veikiančių trąšų naudojimas

Nors šiuo metu LVT naudojimas, Tarptautinės trąšų asociacijos (IFA) duomenimis, pasaulyje siekia vos 0,15 % nuo visų sunaudojamų trąšų kiekio, jos yra sėkmingai taikomos golfo laukų, sodų ir brangių grūdinių kultūrų tręsimui. Lėtai veikiančių trąšų paklausos kilimą skatina naujos šių trąšų rūšys ir tobulinamos gamybos technologijos, kurios leidžia sumažinti savikainą, kuri yra viena pagrindinių stabdančiųjų plėtrą veiksnių [27]. Svarbu, kad naudojant LVT galima gauti tokį patį derlių sumažinant trąšų sąnaudų kiekį mažiausiai 20 % lyginant su paprastomis, tradicinėmis trąšomis. Taip pat vartotojų susidomėjimą LVT produkcija lemia ir toksinio poveikio jauniems augalams sumažėjimas. Lėto veikimo trąšos maistines medžiagas išskiria palaipsniui, nesudarydamos dirvoje jų pertekliaus, kuris gali sukelti specifinę žalą skirtingose augimo etapuose, ypač reikšmingą jautriems augalams [28].

Nors LVT rinka kasmet plečiasi, tačiau kol kas platus panaudojimas vis dar ribotas dėl didelės produkcijos kainos. Daugiausiai LVT naudojančios šalys yra Kinija, JAV, Japonija ir Europa (žr. 3 pav.).



3 pav. Daugiausiai LVT naudojančios šalys, 2018 m [29]

Pagrindinės LVT vartotojos jau keleri metai išlieka Kinija ir Jungtinės Amerikos Valstijos. Rytinėse Azijos šalyse trąšos yra naudojamos ypač plačiai, nes dėl didelio gyventojų skaičiaus maisto produktų

poreikis yra daug didesnis. Šie regionai suvartoja daugiau nei 50 % azoto trąšų pasaulyje, taigi jiems yra ypač aktualu mažinti jų kiekį ir didinti maisto medžiagų panaudojimo efektyvumą [30]. Japonijoje šioms sritims skatinti yra skiriamos subsidijos, todėl ~ 70 % trąšų panaudojamų ryžių auginime yra lėto veikimo. Tokie progresyvūs sprendimai padeda skatinti LVT vystymą ir aplinkosauginiu aspektu yra kur kas priimtinesni.

Trąšos, kurių panaudojimas apsiriboja vienu kartu per sezoną, yra labai naudingas vietovėse kur dažną tręšimo procesą apsunkena nepatogus landšaftas arba auginant skirtingas augalų rūšis šiltnamiuose. Naudojant LVT tokiomis sąlygomis sutaupoma brangi darbo jėga ir išvengiama maisto medžiagų perdozavimo.

1.3. Dengtos trąšos

Maisto medžiagų sulėtintas pasisavinimas iš trąšų gali būti pasiekiamas skirtingais metodais, iš kurių kaip pagrindinį galime išskirti metodą, kai įprastinės tirpios trąšos yra padengiamos vandeniui nepralaidžiomis arba mažai pralaidžiomis dangomis (plėvelėmis).

Lėtai veikiančių trąšų dangoms gaminti naudojamos įvairios medžiagos ir metodikos [31, 32]. Šio tipo trąšos turi didesnį populiarumą lyginant su kitomis LVT rūšimis dėl paprastesnės tyrimų eigos ir lengvesnių maisto medžiagų atpalaidavimo prognozių sudarymo. Dėl fizinio barjero trąšos neturi tiesioginio kontakto su aplinka, taigi augalams reikalingų maisto elementų išsiskyrimas priklauso tik nuo plėvelės sudaromo fizinio barjero ir išorinio poveikio, tokio kaip drėgmės kiekis dirvožemyje ir aplinkos temperatūra (žr. 4 pav.).



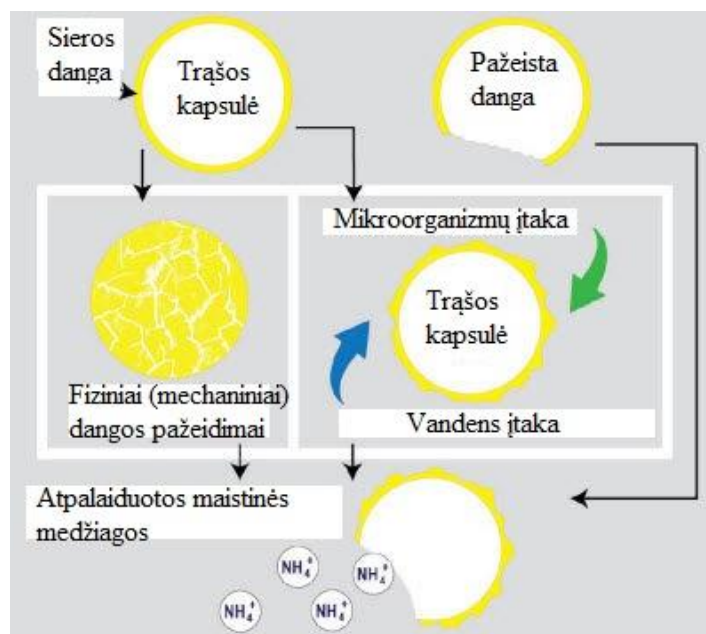
4 pav. Dengtų trąšų maistinių medžiagų išsiskyrimas [33]

Tam, kad maistinės medžiagos patektų į dirvožemį, teoriškai turi įvykti keturi etapai.

- Priklausomai nuo dirvožemio struktūros, mikroorganizmų veiklos ir temperatūros įtakos drėgmė prasiskverbia pro pusiau pralaidžią dangą ir ištirpina viduje esančias maistines medžiagas.
- Dėl drėgmės įsisavinimo ir maistinių medžiagų ištirpimo padengtoje granulėje susidaro osmosinis slėgis.
- Susidaręs osmosinis slėgis išstumia maistinių medžiagų tirpalą per mikroskopines dangos poras.
- Maistinės medžiagos yra visiškai išskiriamos, o danga suyra dirvoje.

Tačiau šie etapai yra daugiau idealistinis modelis, nes dangos degradacija vyksta viso proceso metu. Dirvožemyje yrant plėvelei vandens difuzija skatina silpniausių plėvelės vietų deformaciją, o tai gali

sukelti lokalius dangos sutrūkinėjimus. Atsiradę paviršiaus defektai lemia greitesnę maistinių medžiagų išskyrimą [34]. Ši dangos degradacijos schema (žr. 5 pav.) buvo naudota kuriant ir gaminant siera dengtas trąšas [35]. Siera dengtos azoto trąšos (SCU) yra gaminamos pramoniniu būdu, šis derinys įgavo gana platų pritaikymą [36].



5 pav. Siera dengtų trąšų maistinių medžiagų atpalaidavimo mechanizmas [35]

Dėl mechaninių dangos pažeidimų atsirandantis nekontroliuojamas maistinių medžiagų išsiskyrimas yra nepageidautinas reiškinys, todėl mokslininkai atliko daug tyrimų siekdami modifikuoti arba pakeisti sieros dangą kitomis.

1.3.1. Polimerinės dangos

Vis daugiau dėmesio LVT dangų gamybos srityje susilaukia įvairios polimerinės medžiagos. Plėvelės yra gaminamos panaudojant sintetinius ir natūralius polimerus. Tokiu pagrindu pagamintos dangos pasižymi puikiomis sulėtinto maistinių medžiagų atpalaidavimo ir vandens sulaikymo savybėmis [37 – 39].

Pirmosios polimerinės medžiagos pradėtos naudoti LVT gamyboje buvo karbamido formaldehidiniai junginiai (KFJ). Šie junginiai gaunami reaguojant karbamidui ir formaldehidui atitinkamu moliniu santykiu. Sintezė vykdoma vandens terpėje veikiant rūgštiniam katalizatoriui. Šiuo metu KFJ plačiai naudojami netik trąšų, bet ir medžio plokščių gamyboje iš faneros arba medžio drožlių, liejininkystėje ir kitose srityse [40, 41]. Sintezės metu norimas KFJ polimerinės grandinės ilgis reguliuojamas keičiant karbamido ir formaldehido tirpalo molinį santykį, o reakcijos greitis kontroliuojamas rūgšties (reakcijos aktyvinimui) ir šarmo (reakcijos stabdymui) pagalba. Nors kaip jau minėta anksčiau, trąšos iš KFJ pramoniniu būdu pradėtos gaminti dar praėjusio amžiaus šeštajame dešimtmetyje tačiau jos vis dar išlieka konkurencingos pasaulinėje rinkoje. Apie tai galime spręsti iš daugybės rūšių šio tipo LVT, tokių kaip: Formurea, Ureaform, Blue Chip Formurea, Nitroform, Powder Blue ir kitos. Tokie karbamido ir formaldehido sintezės metu gauti junginiai gali būti naudojami ir kaip dangos.

Siekiant LVT dangos pagalba išspręsti iškart kelias problemas yra ieškomi įvairūs polimerinių plėvelių receptūrų deriniai. Šiomis naujomis kompleksinėmis dangomis siekiama tenkinti ir maisto medžiagų išskyrimo konkretiems augalams poreikį, ir stengiamasi jas pritaikyti įvairioms klimatinėms sąlygoms, pavyzdžiui sausringiems regionams. Abiem šioms užduotims patenkinti buvo kuriami įvairūs hidrogeliai, kurie dėl gerų vandens sulaikymo savybių puikiai tinka regionuose kuriuose yra mažas kritulių kiekis. Tokio tipo dangos yra sintetinės pavyzdžiui derinant metilceliulioze ir hidroksipropilmetilceliuliozę su kalio sulfatu. Šių hidrogelių maisto medžiagų tirpumui vertinti buvo atliekami tyrimai, o duomenys vertinami taikant skirtingus kinetinius modelius [42]. Straipsnyje pateikiami rezultatai, gauti taikant modeliavimą, leidžia pagrįstai teigti, kad trąšų pernašos mechanizmas apima Fiko difuziją ir kontroliuojamą brinkimą. Tyrėjai nustatė, kad tokios trąšos pasižymi dirvožemį kondicionuojančiomis ir lėtomis maisto medžiagų atpalaidavimo savybėmis. Šiame ir kituose moksliniuose tyrimuose gauti rezultatai leidžia tobulinti LVT, gerinti jų savybes ir plėsti asortimentą kuriant sodininkystėje ir visame žemės ūkyje plačiai pritaikomas, draugiškas aplinkai trąšas.

1.3.1.1. Poliuretano dangos

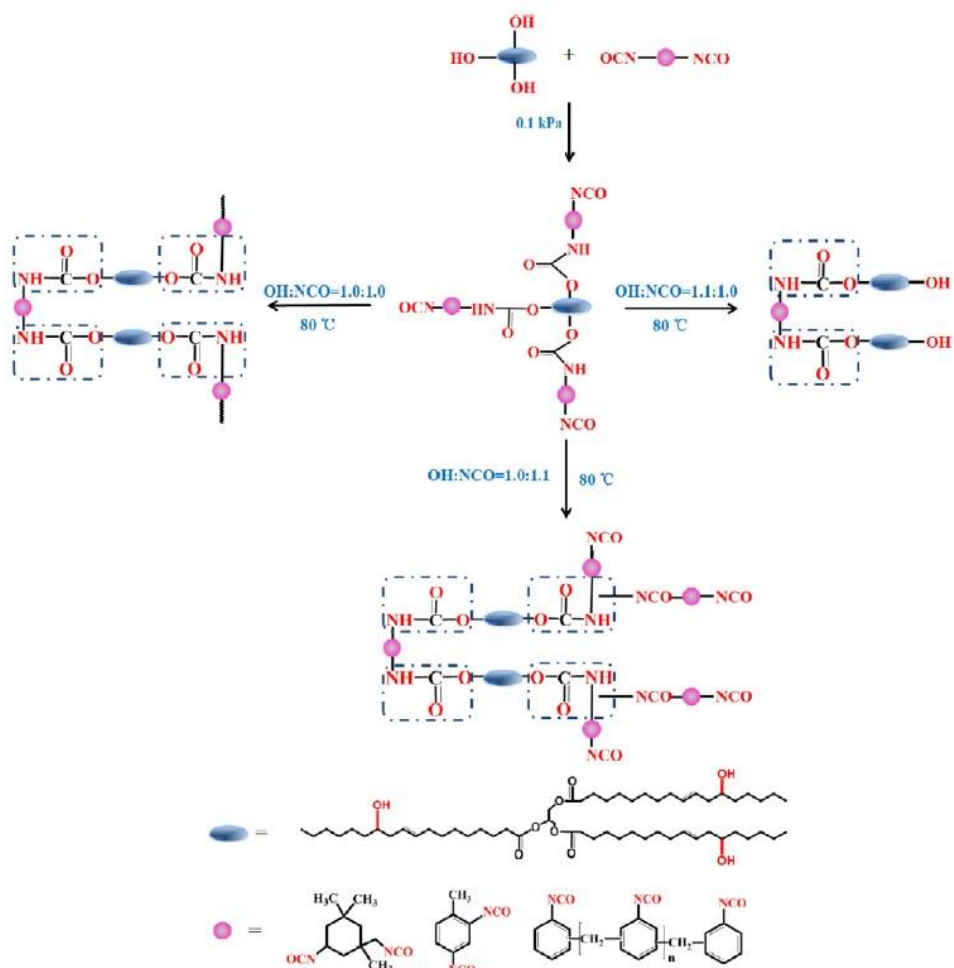
Pastaraisiais metais daug LVT dangų yra kuriamos panaudojant poliuretanus [43, 44]. Poliuretanai tai polimerai kurie savo struktūroje turi uretanių funkcinių grupių. LVT dangų gamyboje poliuretanams gauti yra naudojami biologiniai polimerai. Nors biologiniai polimerai ne retai pasižymi mažesne kaina, kas skatina jų naudojimą dangų kūrime, tačiau gaunamos dangos dažnai pasižymi hidrofiliškomis savybėmis arba savo struktūroje turi daug mikro skylių, kas lemia nepriimtina maistinių medžiagų atpalaidavimo sulaikymą. Dėl šių priežasčių atliekami tyrimai kurių metu stengiamasi likviduoti šiuos trūkumus išlaikant dangų ekologiškumą ir santykinai žemą kainą.

Straipsnyje [45] aprašoma kaip iš biologinių žaliavų pagamintos poliuretano dangos gali būti modifikuojamos ir pritaikomos LVT gamyboje. Sintetinant šias biologines poliuretano dangas buvo naudojami sutrinti kviečių šiaudai, organinis silicis ir nano-silicio dioksidas. Tokia receptūra, kurioje poliuretanai buvo modifikuoti silicio junginių priedais, leido suteikti dangai superhidrofobines savybes. Atliktos junginio struktūros modifikacijos pagerino šiuo polimeru dengtų trąšų maistinių medžiagų išskyrimo savybes. Atliktos dangos modifikacijos padidino junginio hidrofobiškumą bei nano skylių užpildymą.

Taip pat poliuretano dangos gaminamos ir iš kitų natūralių žaliavų, tokių kaip palmių aliejaus atliekų [46] ir ricinos aliejų [47]. Iš šių žaliavų susintetintos plėvelės pasižymi puikiomis maistinių medžiagų atpalaidavimą lėtinančiomis savybėmis. Svarbu, kad palmių aliejaus atliekų, kasmet didėjant šio produkto gamybos mastui, susikaupia vis daugiau, o jų utilizacija didina produkto savikainą, taigi panaudojant šias atliekas LVT dangų gamyboje yra sumažinamos ne tik utilizacijos išlaidos, bet ir pagaminamos gamtai draugiškos LVT dangos. Trąšos padengtos šiuo biologiniu elastiniu poliuretanu sulėtindavo maisto medžiagų išskyrimą iki 50 parų, o atlikus dangos modifikacijas su akrilnitrilu atpalaidavimo lėtinimo efektą pavyksta pratęsti iki 80 parų. Tokia elastinga poliuretano plėvelė yra nebrangi, biologiškai skaidi ir ekologiška, dėl šių savybių ji turi didelį potencialą patenkinti augančią aplinkai nekenksmingų kontroliuojamo atpalaidavimo trąšų paklausą.

Ieškant ir kitų alternatyvių žaliavų, kurios galėtų dar efektyviau atlikti LVT trąšoms keliamus reikalavimus, poliuretano dangos gamintos ir iš ricinos aliejų. Šis, iš ricinmedžio išgaunamas, aliejus jau ilgą laiką plačiai naudojamas kosmetikos gamyboje. Nors pats augalas yra nuodingas, tačiau

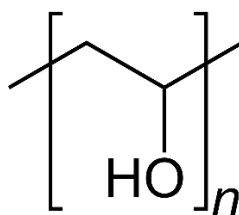
tinkamai apdirbant tampa nepavojingas. LVT pramonėje šis produktas gali būti pritaikomas gaminant ypač plataus diapazono, kuris trunka nuo 20 iki 140 parų, lėtinantį maistinių medžiagų išskyrimo į dirvožemį efektą turinčius produktus. Vykdamt šio tipo dangų sintezės mokslininkai nustatė, kad izoforono diizocianatas bei 2,6 – diizocianato toluenas nėra tinkami šių dangų gamyboje (žr. 6 pav.), o sintezės metu naudojant polimetileno diizocianatą gaunamos dangos pasižymi hidrofobinėmis savybėmis ir kompaktiška mikrostruktūra.



6 pav. Ricinos aliejaus pagrindu pagamintų poliuretano sintezės schema [47]

1.3.1.2. Polivinilo alkoholio dangos

Daug dėmesio moksliniuose tyrimuose yra skiriama trašų dangų, kurių sudėtyje yra polivinilo alkoholio (PVA) (žr. 7 pav.) gamybos būdams bei dangų sudėtimis analizuoti.



7 pav. Polivinilo alkoholio (PVA) molekūlės struktūrinė grandis

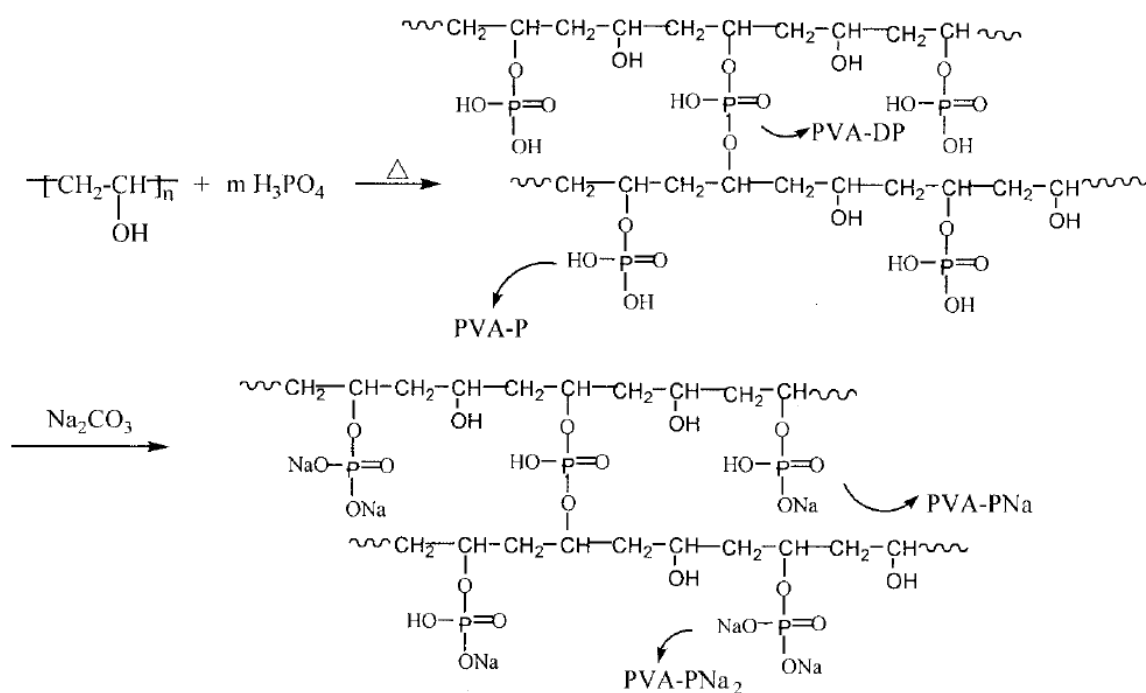
PVA tai tirpus vandenyje sintetinis polimeras. Jis plačiai naudojamas tekstilės gaminiuose, taip pat popieriaus ir įvairių dangų gamybai. Dėl puikių plėvelės formavimo, lipnumo ir vandens absorbcijos savybių PVA plačiai naudojamas LVT dangų gamyboje [48, 49].

Tačiau kaip jau minėta, PVA yra sintetinės kilmės polimeras, o dauguma sintetinės kilmės polimerų nors ir turi puikias plėvelės formavimo savybes, tačiau prastai suyra dirvožemyje. Siekiant patobulinti PVA dangos savybes yra ieškoma junginių, kurių sinerginis poveikis su šiuo polimeru leistų pašalinti dangų trūkumus.

Siekiant sukurti draugišką aplinkai PVA dangą yra bandoma ją derinti su tokiais junginiais kaip karboksimetilceliuliozė, kuri yra plačiai naudojama maisto pramonėje kaip emulsiklis, stabilizatorius ir tirštiklis [50]. Kryžminio jungimo metu papildomai naudojant glicerolį kaip plastifikatorių ir butanolį kaip antiputokšlį gaunama biologiškai skaidi plėvelė, kuri pasižymi maisto medžiagų išskyrimo sulėtinimo savybėmis 50 parų laikotarpyje.

Tačiau sintetinant PVA plėveles labai svarbu ne vien bioskaidumas, bet ir kitos savybės. Todėl žaliavų derinimo metu taip pat didelis dėmesys, kaip ir poliuretano dangų gamyboje, skiriamas dangos įvairiapusiškumui. Yra ieškomos dangos gebančios ne vien palapsniui išskirti maisto medžiagas, bet ir turinčios kitų dirvą gerinančių, arba specifiniam klimatui tinkančių savybių. Tokio efektyvaus poveikio pavyko pasiekti PVA derinant su linijiniu polisacharidu chitozanu [51]. Tyrimo metu gautasis hidrogelis pasižymėjo puikiu kristalų struktūros pasiskirstymu ir paviršiaus lygumu dėl gero medžiagų suderinamumo. Tai pagerino vandens sulaikymą dirvožemyje ir maisto medžiagų išskyrimo tolygumą lyginant su nemodifikuota danga.

Taip pat ieškant optimalios receptūros PVA bandoma derinti ir su įvairiomis neorganinėmis medžiagomis. Straipsnyje [52] aprašoma superabsorbuojančio polimero sintezė esterinant polivinilo alkoholį ir fosforo rūgštį, bei pateikiamos gautojo polimero savybės. Polimero sintezės schema pateikiama 8 paveiksle.



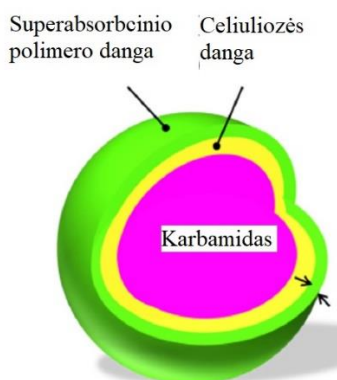
8 pav. Superabsorbuojančio polimero sintezės schema [52]

Gauto polimero vandens absorbcijos tyrimas parodė, kad ši medžiaga geba absorbuoti ir sulaikyti drėgmės kiekį 480 kartų didesni nei jos pačios svoris. Toks rezultatas gaunamas tik tiksliai laikantis sintezės sąlygų, kurios nustato kad rūgštis ir PVA santykis turi būti atitinkamai 4,27 : 1, o reakcijos temperatūra 80°C. Ši esterinimo reakcija yra labai jautri ir pakitus vienam iš faktorių susidaro skirtingą kiekį P₂O₅ turintys polimerai. Tyrimais buvo nustatyta, kad optimalus fosforo(V) oksido kiekis galutiniame produkte turi sudaryti 31,2%.

1.3.2. Kelių sluoksnių dengimas

Lėtai veikiančių trąšų gamyboje yra ieškomos alternatyvos, kurios galėtų žymiai sumažinti gamybos sąnaudas ir pagerinti tradicinių ir naujų dangų savybes. Derinant tarpusavyje kelias dangas galima pasiekti efekto, kai dangos papildo viena kitos savybes [53].

Dengiant azoto trąšas dviem natūralių polimerų dangų sluoksniais galima pasiekti geras, LVT reikalavimus atitinkančias savybes. Siekiant padidinti karbamido efektyvumą, yra kuriamos naujos dvigubai dengtos lėto atpalaidavimo trąšos, kurių vidinė danga paruošta iš etilo celiuliozės, o išorinė – krakmolo pagrindu pagaminto superabsorbuojančio polimero (žr. 9 pav.) [54].



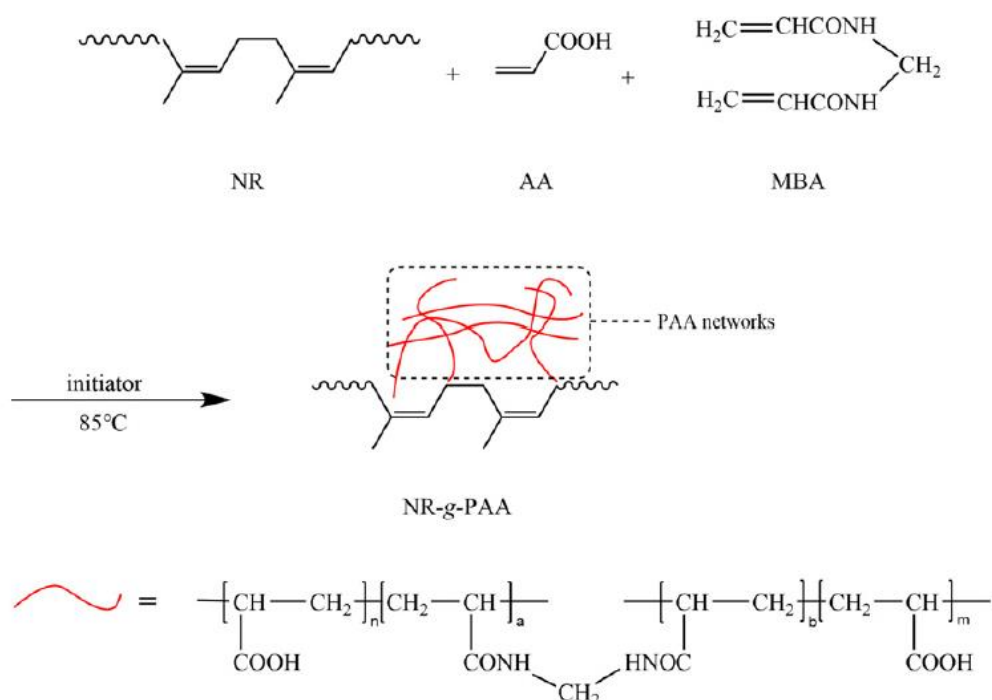
9 pav. Dvigubai dengtos lėto atpalaidavimo trąšos [54]

Nurodoma, kad išorinio sluoksnio danga, kuri yra gaminama krakmolo pagrindu, turi didelę įtaką visoms LVT savybėms. Keičiant krakmolo rūšį galima kurti skirtingus parametrus tenkinančias trąšas. Didžiausias potencialas skiriamas bulvių krakmolo pagrindu gamintai dangai, nes tyrimų metu trąšos padengtos šia danga parodė tolygų maistinių medžiagų išskyrimą 96 val. laikotarpyje. Nors maistinių medžiagų atpalaidavimas kol kas nėra itin efektyvus, tačiau tokios trąšos ir jų danga yra visiškai suorančios dirvožemyje, todėl atliekant tolimesnius LVT tyrimus ir keičiant dangų modifikacijas turi didelį potencialą. Tolimesni tyrimai šioje srityje leistų praplėsti dengtųjų trąšų prekinį asortimentą, efektyviau augalo poreikius atitinkančias, mažesnį maisto medžiagų išsiskyrimo greitį turinčiais produktais.

Kelių sluoksnių dangomis galima efektyviai padidinti vandens sulaikymo savybes, kaip aprašoma straipsnyje [55]. Dviejų sluoksnių LVT, turinčios padidintas sugerties savybes buvo paruoštos dengiant trąšų granules chitozanu (vidine danga) ir danga, gauta sintezės reakcijos metu reaguojant poliakrilo rūgščiai ir diatomitui (išorinė danga). Tyrimais nustatyta, kad vandens sulaikymas padidėjo 10,68 %, lyginant su vienu sluoksniu dengtomis trąšomis. Taip pat pabrėžiama, kad 30 – tą dieną jame esančių efektyvių maistinių medžiagų atpalaidavimo santykis nebuvo didesnis kaip 75%, o tai

tenkina LVT reikalavimus [23]. Ši metodika, kai dangos gamyboje naudojami gamtiniai išteklių, tokie kaip chitozanas ir diatomitas, yra perspektyvi. Tokių žaliavų naudojimas galėtų žymiai sumažinti sąnaudas ekologiškų dangų gamybos metu.

Gamtai draugiškoms daugiasluoksniams LVT trąšoms gaminti yra naudojamas ir natūralus kaučiukas [56]. Šiai kaučiuko – poliakrilo rūgšties dangai susintetinti buvo naudojama natūralus kaučiukas, akrilo rūgštis, N, N' – metilenbiszakrilamidas ir benzoilo peroksidas kaip iniciatorius. Polimerizacija buvo atliekama trigurklėje kolboje su grįžtamu šaldytuvu, mechaniniu maišikliu ir dujinio azoto įleidimo anga. Kolba buvo dedama į vandens vonią ir maišoma sudarant kolboje azoto atmosferą. Reakcija (žr. 10 pav.) vyko 12 val. 85 ° C temperatūroje. Iš straipsnyje pateikiamų mokslinių tyrimų rezultatų galime daryti išvadą, kad natūralios gumos panaudojimas turi didelį potencialą pagerinti trąšų naudojimo efektyvumą, bei dėl natūralių sudedamųjų dalių sušvelnina neigiamą sintetinių polimerinių dangų naudojimo poveikį aplinkai.



10 pav. Natūralios kaučiuko – poliakrilo rūgšties dangos sintezės schema [56]

Apibendrinant literatūros apžvalgą pastebėta, kad trąšų srityje itin intensyviai vykdomi tyrimai, kurių metu siekiama gauti sulėtinto veikimo, tai yra sulėtinto maisto medžiagų išskyrimo, trąšas. Tyrimuose siekiama gauti trąšas, kurių maisto medžiagų išsiskyrimas sutaptų su augalų poreikiais. Racionaliausias ir ekonomiškiausias būdas reguliuoti tirpumui – tradicinių trąšų padengimas įvairiomis dangomis – plėvelėmis. Svarbu, kad dangų gamybai naudojamos medžiagos nereaguotų su trąšomis ir nekenktų aplinkai. Todėl tokių dangų gamybai būtina naudoti tik gerai ištirtas ir dirvožemio neteršiančias (visiškai suyrančias) medžiagas, kurios pagerintų trąšų savybes.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Metodinė dalis

2.1.1. Naudotos medžiagos

1 lentelė. Darbe naudotos medžiagos

Medžiaga	Formulė/ sudėtis/ savybės	Gamintojas / pardavėjas
PVA	$(\text{CH}_2\text{CH})_n$, $n = \text{approx. } 1700$	TCI
Glicerolio tirpalas	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, 50 % tirpalas	Reachem
Krakmolas	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, kviečių, gamtinis, drėgmės kiekis 11,285 %	AB „Roquette Amilina“
Melasa	iki 58% cukraus sausoje medžiagoje	UAB "Arvi cukrus"
Natrio nitratas	NaNO_2	Eurochemicals
Karbamidas	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, azoto masės dalis 46,5%, biureto masės dalis 1,25 %, vandens masės dalis 0,29 %	AB „Achema“
Durpių substratas	organinių medžiagų kiekis sausoje medžiagoje 92 %, pH 5,8 – 6,5	UAB „Durpeta“
Smėlis	$\varphi = 0 - 2 \text{ mm}$	UAB „Sakret LT“
Karbamidas	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, an. gr.	SIGMA – ALDRICH
Kalio chloridas	KCl, an. gr.	EUROCHEMICALS
Monoamino fosfatas	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, an. gr.	SIGMA – ALDRICH

2.1.2. Bendrosios tyrimų metodikos

Atliekant eksperimentą buvo naudojamos žinomos ir laboratorinėje praktikoje įprastos metodikos bei eksperimento technikos. Taip pat įprasta laboratorinė įranga. Visų trąšose esančių maisto medžiagų nustatymui naudoti trąšų reglamente [57] arba Lietuvos standartizacijos departamento (LST) standartuose pateikti metodai.

Plėvelės buvo gaminamos pagal moksliniuose straipsniuose [58 – 60] ir ankstesniuose katedros darbuose naudotas metodikas.

2.1.3. Savybių tyrimai

Kokybinis plėvelių vertinimas:

Pagamintos plėvelės buvo vertinamos atsižvelgiant į jų vizualinius parametrus, tokius kaip: tolygumas, spalva, išoriniai defektai. Tolimesniems tyrimams buvo atrenkamos tik vienodo storio ir neturinčios vizualinių defektų, tokių kaip netipinė spalva, įtrūkimai, įskilimai, netolygumai ar neištirpusios pradinės žaliavos, plėvelės.

Drėgmės sorbcijos tyrimas:

Drėgmės sorbcijos tyrimo metu nustatoma kokia yra kiekvienos rūšies plėvelės geba sugerti iš aplinkos drėgmę. Šiam tyrimui buvo pasverti visų plėvelių ir karbamido mėginiai, taip pat be atskirų dangų bandinių buvo atliktas tyrimas ir su LVT (granulės) modeliu. LVT imitacija sudaryta naudojant sietelį, kurio viduje tarp 2 suspaustų skritulio formos plėvelės sluoksnių ($d = 5 \text{ cm}$) buvo įdėti 3 g,

pasverto $\pm 0,0001$ g tikslumu, susmulkinto karbamido. Plėvelės ir karbamido mėginiai, bei LVT granulės imitacijos pasveriamos ir sudedamos į eksikatorius. Visi mėginiai ir granulės imitacijos laikomos eksikatoriuose virš vandens (santykinė oro drėgmė ≈ 95 %) ir sotaus natrio nitrato tirpalo (santykinė oro drėgmė ≈ 66 %) [61]. Fiksuojant mėginių svorio pokyčius apskaičiuojamas sugertos drėgmės kiekis.

$$Q_{dr} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\%$$

Čia Q_{dr} – absorbuotas drėgmės kiekis, %; m_1 – pradinis bandinio svoris, g; m_2 – bandinio svoris tam tikru momentu, g.

Plėvelių tirpumo tyrimas (brinkinimas):

Brinkinimas tai medžiagos savybė absorbuoti atitinkamą skysčio ar garų kiekį. Šis bandymas atliktas siekiant įvertinti įvairių plėvelių tirpumą (brinkimą) atitinkamomis aplinkos sąlygomis sąlygomis, skirtingų medžiagų tirpaluose.

Iš pagamintų plėvelių iškerpamos panašaus svorio plokštelės (15 x 15 mm) ir panardinamos į distiliuotą vandenį (20 ml), 10 % karbamido tirpalą (20 ml) ir 10 % monoamonio fosfato tirpalą (20 ml). Tyrimas vykdomas 20°C temperatūroje. Bandiniai laikomi atitinkamą laiką vandenyje ir druskų tirpaluose, tuomet ištraukiami iš jų, nuvalomi, taip pašalinant paviršinį vandenį, palaikomi 10 min ant filtrinio popieriaus ir sveriami. Sugertas tirpalo kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$Q = \frac{m_2 \times 100}{m_1} - 100 \%$$

čia: Q – sugertas drėgmės kiekis, %; m_1 – plėvelės bandinio svoris prieš brinkinimą, g; m_2 – plėvelės bandinio svoris po brinkinimo, g.

Taip pat galime sužinoti sugertos drėgmės kiekį gramais vienam gramui plėvelės. Šiuo atveju reikia naudoti formulę:

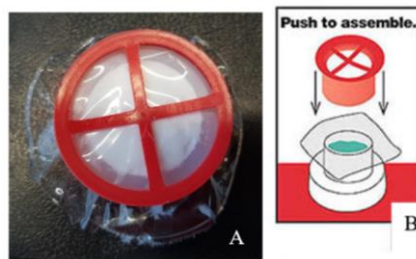
$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

čia: Q – sugertas drėgmės kiekis, %; m_1 – plėvelės bandinio svoris prieš brinkinimą, g; m_2 – plėvelės bandinio svoris po brinkinimo, g.

Plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas:

Paruošti skirtingų koncentracijų (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ir 10 %) karbamido tirpalai ir išmatuoti jų lūžio rodikliai. Pagal gautus rezultatus sudarytas etalono grafikas.

Tyrimas vykdomas naudojant 5 ml tūrio mikro dializės kapsulę (QuixSep®). Ši kapsulė susideda iš dviejų dalių, į vieną dalį sudedamas pasvertas susmulkinto karbamido kiekis (4 g). Ši užpildyta dalis uždengiama tiriamąja plėvele ir su antrąja dalimi (dangteliu) plėvelė prispaudžiama (žr. 11 pav.).



11 pav. Mikro dializės kapsulė: A – paruoštos bandymui kapsulės fotografija skaitmeniniu fotoaparatu, B – kapsulės bandinio paruošimo instrukcija

Kapsulė panardinama į žinomą vandens tūrį. Vanduo periodiškai maišomas. Kas 5 min imamas vandens/tirpalo mėginys ir refraktometru (UPΦ – 22) išmatuojamas jo šviesos lūžio rodiklis. Remiantis sudarytu gradavimo grafiku apskaičiuojama karbamido koncentracija vandenyje.

Plėvelių biologinio skaidumo tyrimas:

Plėvelių biologinio skaidumo tyrimas buvo vykdytas dviejuose terpėse – smėlyje ir dirvožemyje. Prieš bandymą buvo išmatuoti smėlyje ir dirvožemyje buvusios drėgmės kiekis, bei jų pH. Tuomet paruošiamos sandarios dėžutės į kurias supilamas smėlis (90 g) ir drėgmės kiekis padidinamas iki 10 %, o dirvožemyje (60 g) drėgmės kiekis padidinamas iki 40 %. Paruošti ir pasverti plėvelių mėginiai (2,5 x 2,5 cm) dedami tarp 2 agropilvelės sluoksnių ir užberiami dėžutėse smėlio ir durpių terpėmis. Tyrimas vykdomas 32 paras. Kas 8 paras imami mėginiai po vieną iš smėlio ir durpių, atsargiai atskiriami nuo agropilvelės, nuvalomi ir džiovinami kambario temperatūroje. Išdžiovinti mėginiai pasveriami, įvertinami vizualiai ir instrumentiniais metodais (atlikta optinės mikroskopijos analizė ir infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija).

2.1.4. Instrumentinės analizės metodai

Plėvelių storio nustatymas:

Plėvelių storis buvo nustatytas apskaičiuojant aritmetinį vidurkį iš 10 matavimų atsitiktinai parinktų plėvelės vietų. Storio nustatymui buvo naudojamas skaitmeninis mikrometras (modelis ID – C112X/1012X).

Drėgmės nustatymas:

Drėgnomačiu (KERN MLS) nustatomas dirvožemyje ir smėlyje esantis drėgmės kiekis. Drėgnomačio tikslumas $\pm 0,001$ %.

pH nustatymas:

Pasveriami 10 g medžiagos (dirvožemio, smėlio), užpilame 50 ml KCl tirpalu (1,0 N). Maišoma 1 valandą. pH reikšmė nustatyta elektroniniu pH – metru, turinčiu stiklinį elektrodą, kurio parodymų tikslumas 0,01 (pH 211 Microprocessor pH Meter, Hanna Instruments)

Infraraudonoji spektroskopija (IR):

Infraraudonoji spektroskopija yra spektroskopijos dalis, tirianti infraraudonosios spinduliuotės sąveiką su medžiagomis. Vienos funkcinės grupės medžiagų molekulėse susidūrusios su IR spinduliais absorbuoja tam tikras jo dalis, o kitos ne. Žinant specifines atitinkamų funkcinių grupių

absorbcijos sritis iš gaunamų spektrų galime nustatyti kokios funkcinės grupės yra tiriamojoje medžiagoje.

Plėvelių IR spektrai buvo užrašomi FTIR spektrometru Perkin Elmer Frontier ir analizuojami pagal literatūroje aprašytas metodikas [62].

Optinė mikroskopija:

Tai mikroskopijos metodika, skirta mažų objektų stebėjimui panaudojant regimąją spinduliuotę. Optiniai mikroskopai praplečia žmogaus akies išskyrimo galimybes ir įgalina bakterijų, smulkių kristalų, metalų mikrostruktūros ir kitus tyrimus. Mikroskopais galima nustatyti mažų objektų formą, matmenis, cheminę sandarą. Standartiniai optiniai mikroskopai leidžia tirti struktūras, kurių elementai yra 0,25 μm atstumu vienas nuo kito. Optinis mikroskopas įvairių lęšių ir šviesos pagalba gali padidinti objekto vaizdą. Tai padeda geriau matyti įvairius struktūrinius pakitimus, kurių negalime pastebėti įprastai. Buvo atliktos plėvelių bandinių fotografijos su optiniu mikroskopu (naudotas Zeiss Axio Scope A1 optinis mikroskopas, bendras didinimas 100 kartų).

2.2. Eksperimento rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Plėvelių gavimas

PVA plėvelės be papildomų priedų yra ganėtinai neplastiškos. Trašos, kurių dengimui naudotos tokio tipo plėvelės dažniausiai turi prastesnes maistinių medžiagų sulėtinto atpalaidavimo savybes bei prastesnę bioskaidumą nei trašos su PVA dangomis, kurios yra modifikuojamos įvairiais priedais [11]. Taip pat svarbu, kad PVA savybės labai priklauso nuo polimero grandinės ilgio, todėl dirbant su kiekviena PVA rūšimi būtina atlikti bandymus, kurių metu nustatomi naudojamų priedų optimalūs kiekiai.

Šiame darbe LVT trašų dangos buvo ruoštos naudojant TCI firmos polivinilo alkoholi (n=approx. 1700, CAS RN 9002 – 89 – 5), o kaip plastifikatorius buvo naudotas glicerolis. Ši medžiaga yra plačiai taikoma PVA dangų gamyboje [11, 63]. Plėvelės buvo gaminamos pridodant skirtingus modifikuojančių priedų kiekius. Palyginimui paruoštas PVA tirpalas (1 receptūra) ir tirpalai su skirtingais priedų: glicerolio, krakmolo, melasos kiekiais (žr. 2 lentelė).

Vertinant plėvelių formavimosi ypatumus buvo pasirinkti kiekvienos receptūros optimalūs žaliavų kiekiai.

2 lentelė. Plėvelių gamybai naudotų medžiagų receptūros

Receptūra.	Eil. nr.	PVA, g	Glicerolis, g	Krakmolas, g	Melasa, g	Vanduo, ml
1 receptūra	1.	4	0	0	0	96
2 receptūra	2.	4	0,5	0	0	95,5
	3.	4	1	0	0	95
	4.	4	1,5	0	0	94,5
	5.	4	2	0	0	94
	6.	4	2,5	0	0	93,5
	7.	4	3	0	0	93
	8.	4	3,5	0	0	92,5
3 receptūra	9.	4	2	1	0	93
	10.	4	2	2	0	92
	11.	4	2	4	0	90
4 receptūra	12.	4	2	2	1	91
	13.	4	2	2	2	90
	14.	4	2	2	3	89

Tolimesniems tyrimams buvo atrinktos 4 plėvelės (po vieną iš kiekvienos receptūros). Pagal 1 receptūrą, gaminant suspensiją, 4 g PVA suberiami į stiklinę ir įpilama 96 ml vandens. Palaikant 80 – 85°C temperatūrą maišoma iki visiško PVA ištirpimo.

Iš antrosios receptūros parinktos dangos gamybos procedūra panaši, tik po to kai 4 g PVA ir suberiami į stiklinę, yra įlašinama 1,59 ml glicerolio ir įpilama 94 ml vandens. Palaikant analogišką temperatūrą kaip ir 1 receptūroje maišoma iki visiško PVA ištirpimo

Trečioji receptūra taip pat analogiška, tik be 4 g PVA ir 1,59 ml glicerolio pridama dar ir 2 g krakmolo. Reikalingas vandens kiekis sumažėja iki 92 ml. Palaikant 75 – 80°C temperatūrą maišoma iki visiško PVA ir krakmolo ištirpimo (šio proceso pabaiga nustatoma vizualiai, kai gautas tirpalas praskaidrėja).

4 receptūros dangų gamyba prasideda nuo panašios suspensijos paruošimo stadijos, kuri vyksta pasveriant 4 g PVA, 2 g krakmolo ir 2 g melasos ir suberiant į stiklinę, tuomet įlašinama 1,59 ml glicerolio ir įpilama 90 ml vandens. Palaikant 80 – 85°C temperatūrą maišoma iki visiško PVA ir krakmolo ištirpimo ir palaikant tą pačią temperatūrą maišoma dar 30 min.

1 – 4 receptūrų dangų gamyba po to kai pradinės žaliavos ištirpsta atitinkamame vandens kiekyje yra tęsiama. Tirpalai yra maišomi dar 30 min palaikant tą pačią temperatūrą. Tuomet, siekiant gauti vienodo storio plėveles, apskaičiuotas kiekis paruoštos suspensijos pilamas į Petri lėkštes. 1 – 3 receptūrų dangų džiovinimas vykdomas 7 paras 45 – 50°C temperatūroje, o 4 receptūros – 48 valandas 50 – 55°C temperatūroje. Šios optimalios plėvelių gavimui skirtų tirpalų ruošimo ir džiovinimo sąlygos buvo nustatytos eksperimentiškai pradiniam tyrimų etape.

Ruošiant šias plėveles buvo apskaičiuojamas išgaravusios drėgmės kiekis džiovinimo metu (žr. 3 lentelė).

3 lentelė. Skirtingų storių plėvelių, pagamintų pagal 1 – 4 receptūrą, džiovinimo duomenys

1 receptūra				2 receptūra			
Eil.nr.	Tirpalo kiekis, g	Išdžiūvusios plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %	Eil.nr.	Tirpalo kiekis, g	Išdžiūvusios plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
1	15,850	0,691	95,640	1	13,315	0,821	93,834
2	14,671	0,702	95,215	2	15,389	0,954	93,801
3	21,207	0,904	95,737	3	16,911	1,045	93,821
4	21,278	0,940	95,582	4	18,286	1,134	93,799
5	30,078	1,346	95,525	5	30,048	1,947	93,520
3 receptūra				4 receptūra			
Eil.nr.	Tirpalo kiekis, g	Išdžiūvusios plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %	Eil.nr.	Tirpalo kiekis, g	Išdžiūvusios plėvelės masė, g	Išgaravęs drėgmės kiekis, %
1	12,945	1,069	91,742	1	12,700	1,303	89,740
2	15,111	1,272	91,582	2	20,714	2,070	90,007
3	14,344	1,201	91,627	3	12,100	1,220	89,917
4	21,224	1,824	91,406	4	20,756	2,096	89,902
5	30,082	2,598	91,364	5	17,969	1,784	90,072

Eksperimento metu džiovinimas buvo vykdomas skirtingose temperatūrose ir buvo pastebėta, kad šio proceso metu mėginiai labai jautriai reagavo į didesnius temperatūros pokyčius, bei aukštesnes, nei 55°C, temperatūras. Aukštesnėje nei 65°C temperatūroje plėvelės skilinėja, praranda vientisumą, neišlaiko formos.

Pagal gautus rezultatus (žr. 3 lentelė) pastebima, kad išgaravęs drėgmės kiekis, ruošiant skirtingų storių plėveles, išlikdavo pastovus kiekvienoje receptūroje. Jis sudarydavo atitinkamai: 1 receptūra – 95 %, 2 receptūra – 93 %, 3 receptūra – 91 %, 4 receptūra – 90 %. Mažėjantis išgaravusios drėgmės kiekis priklauso nuo didėjančių papildomų komponentų priedų, kurie buvo naudojami gamybos metu.

Pagal 1 receptūrą gautos plėvelės buvo vientisos, nesutrūkinėjusios, tačiau mažai plastiškos. Geresniu plastiškumu pasižymėjo 2, 3 ir 4 receptūrų plėvelės. Šis efektas pasiektas naudojant priedą – glicerolį, organinį junginį, pasižymintį geromis higroskopinėmis savybėmis. Taip pat pastebėta, kad naudojant per didelį kiekį glicerolio plėvelės tampa plonesnės ir lipnesnės. Tai apsunkina jų pašalinimą nuo lėkštelės, o trašų dengimo metu pareikalautų papildomų priedų, kurie sumažintų padengtų granulių sulipimą. Todėl kompozicijoje pasirinktas toks glicerolio kiekis, kuris suteiktų dangoms plastiškumo, nepablogindamas kitų savybių.

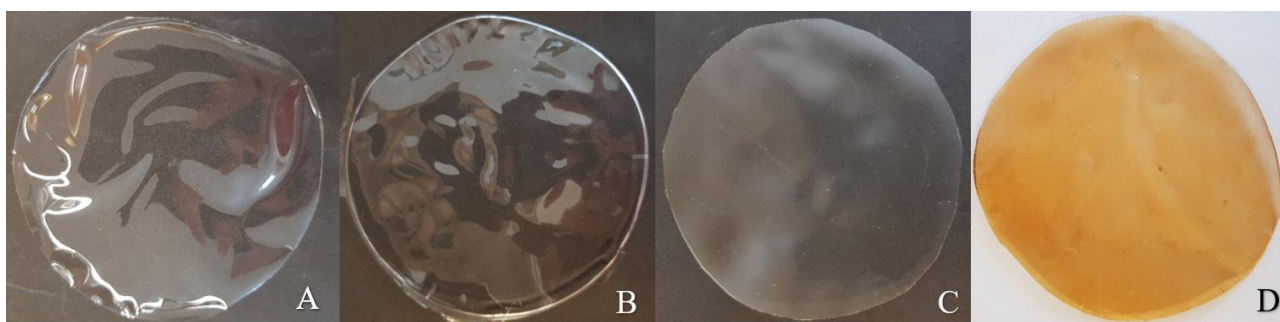
Naudotas kviečių krakmolai prastai pasiskirstydavo dangos paviršiuje kai jo kiekis būdavo mažesnis už 2 %, likdavo skaidrių vietų. Kai krakmolo kiekis buvo 2 % visa plėvelė pasidarydavo neskaidri, o krakmolo pasiskirstymas dangos paviršiuje buvo tolygiausias.

4 receptūroje prie jau anksčiau tyrimuose naudotų medžiagų buvo pridėta melasa. Melasa – šalutinis produktas gaunamas cukraus gamybos metu. Tai klampus, tamsiai rudos spalvos skystis. Suspensijos gamybos metu šis komponentas pasižymėjo ryškiomis antiputokšlinėmis savybėmis.

Šios 4 receptūrų plėvelės tolimesniems tyrimams buvo parinktos, siekiant įvertinti kaip kiekvienas papildomas komponentas veikia dangų savybes.

2.2.2. Savybių tyrimai

Plėvelių kokybė buvo įvertinta vizualiai, bei išmatuojant jos storį mikrometru. Vizualinės plėvelių patikros metu buvo atrenkamos vientisos, be vizualių defektų (neįtrukusios ir neužterštos), vienodos, tolygios spalvos bei skaidrumo (žr. 12 pav.). PVA plėvelės gautos pagal 1 receptūrą (žr. 12 pav. A) vizualiai buvo bespalvės, skaidrios ir mažai lanksčios. Pagal 2 receptūrą (žr. 12 pav. B) gauti mėginiai vizualiai beveik nesiskyrė nuo pirmųjų, tik buvo kur kas plastiškesni.



12 pav. Plėvelių, paruoštų pagal skirtingas receptūras, išorinis vaizdas: A – 1 receptūrą, B – 2 receptūrą, C – 3 receptūrą, D – 4 receptūrą

3 receptūros plėvelės (žr. 12 pav. C) dėl sudėtyje esančio krakmolo buvo neskaidrios, o jų paviršius šiurkštesnis. Pagal 4 receptūrą pagamintos dangos skyrėsi ruda spalva (žr. 12 pav. D), paviršius panašus į 3 receptūros plėvelių.

Visų pagamintų plėvelių storiai buvo matuojami mikrometru. Kad būtų gaunami tikslesni tolimesnių bandymų rezultatai, lyginant skirtingų receptūrų plėveles, ir jų gebėjimą sulėtinti trašų tirpumą, būtina paruošti ir naudoti vienodo storio plėveles. Plėvelių storio nustatymo rezultatai pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. Plėvelių storiai išmatuoti mikrometru

Matavimo eil. nr.	1 receptūra	2 receptūra	3 receptūra	4 receptūra
	Plėvelės storis, μm			
1	161	166	163	164
2	152	160	167	157
3	167	162	158	159
4	158	166	159	161
5	166	164	161	168
6	159	161	164	162
7	163	155	168	164
8	160	157	163	169
9	159	166	158	158
10	157	161	159	160
Vid.	160,2	161,8	162	162,2

2.2.3. Plėvelių tirpumas (brinkinimas)

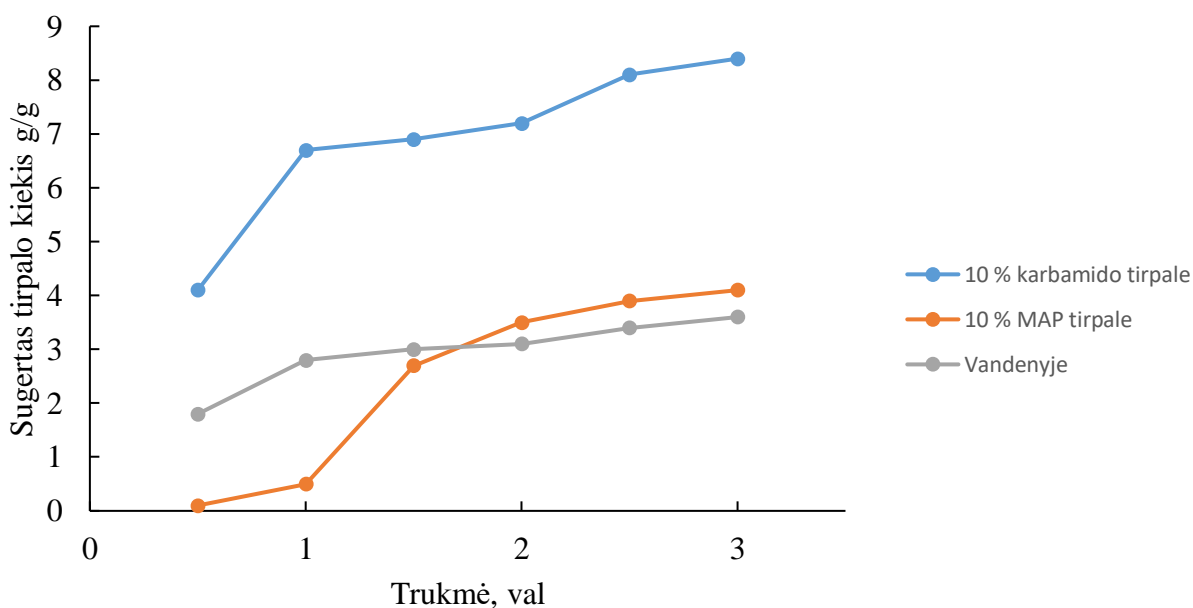
Plėvelių stabilumui įvertinti buvo atliekamas plėvelių bandinių tyrimai skirtingų druskų, kurios yra populiariausios azoto trašos, tirpaluose.

Plėvelių tirpumo (brinkinimo) tyrimui buvo paruošti 1,5 x 1,5 cm plėvelių mėginiai. Kiekvienas iš jų buvo pasvertas $\pm 0,0001$ g tikslumu. Paruošti mėginiai buvo pamerkti į 10 % karbamido ir monoamonio fosfato (MAP) tirpalus ir į vandenį.

Buvo išmatuotos tyrime naudotų 10 % tirpalų pH vertės. Karbamido $((\text{NH}_4)_2\text{CO})$ tirpalo pH = 7,9, o monoamonio fosfato $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ pH = 4,2.

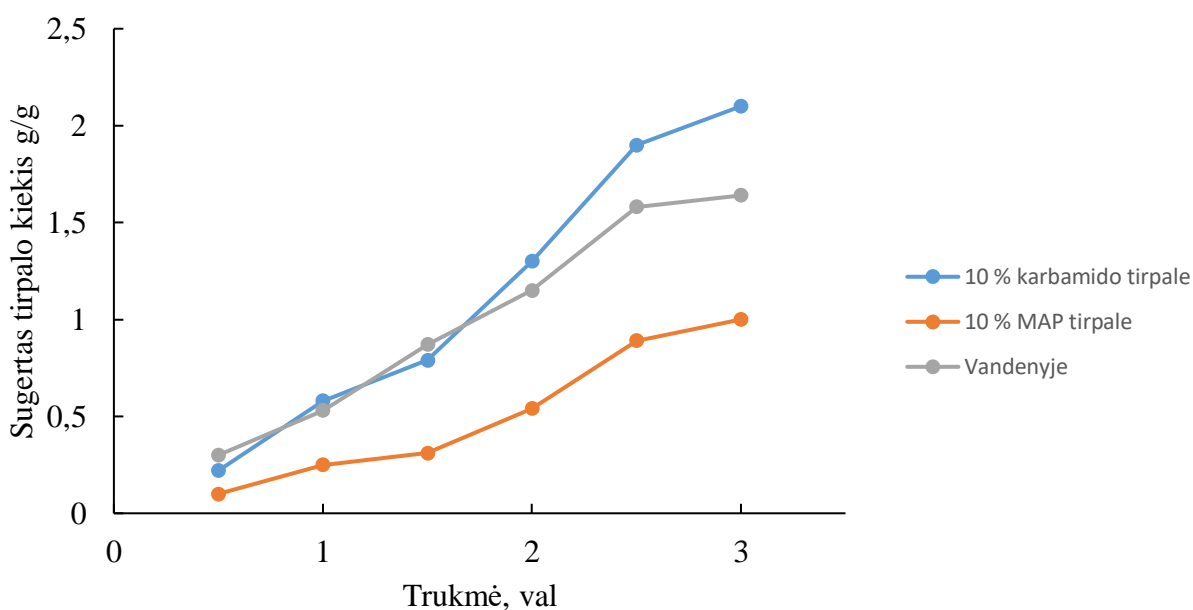
Tyrimas buvo vykdomas 3 valandas, mėginius imant kas 30 min ir sveriant juos svarstyklėmis kokiomis $\pm 0,0001$ g tikslumu.

Pirmojo etapo metu gauti rezultatai pavaizduoti 13 – 16 paveiksluose ir 1 priede. Visų plėvelių brinkimo metu gauti duomenys parodo, kad masės pokyčio tendencijos 3 val laikotarpyje yra didėjančios. Tačiau, taip pat matome, kad skirtingi druskų tirpalai brinkina mėginius labai skirtingai. Iš pirmosios receptūros brinkinimo duomenų (žr. 13 pav.) matome, kad geriausias brinkimas vyksta 10 % karbamido tirpale, jame sugertas tirpalo kiekis pakito nuo 4,1 g/g iki 8,4 g/g.



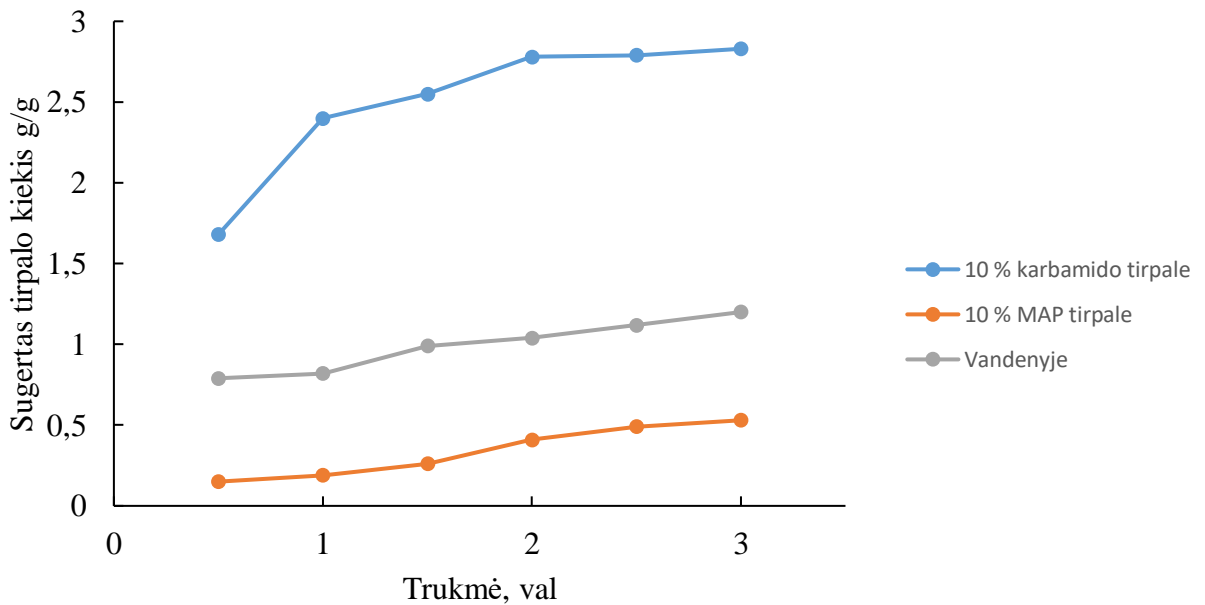
13 pav. 1 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje

2 receptūros plėvelių brinkinimo rezultatai (žr. 14 pav.) tendencingai panašūs į 1 receptūros rezultatus didėjimo atžvilgiu, tačiau pats sugertas tirpalo kiekis kur kas mažesnis, vos nuo 0,22 g/g iki 2,1 g/g, ypač tai pastebima lyginant 10 % karbamido tirpale brinkintų mėginių rezultatus.

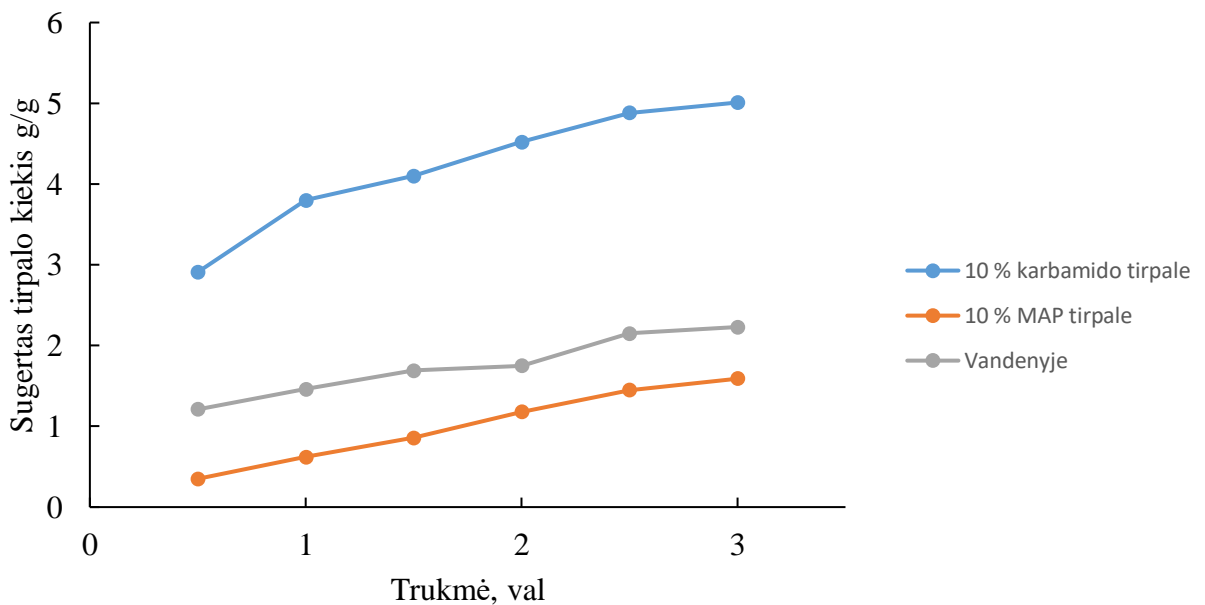


14 pav. 2 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje

3 ir 4 receptūros tyrimo rezultatai grafiškai labai panašūs (žr. 15 pav. ir 16 pav.) ir taip pat atitinka ankstesnes sugerties didėjimo tendencijas. Karbamido tirpale absorbuotas tirpalo kiekis didžiausias, antroje vietoje vanduo ir prasčiausiai brinkimo procesas vyko MAP tirpale.



15 pav. 3 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje



16 pav. 4 receptūros plėvelių brinkinimo laipsnio priklausomybė nuo trukmės skirtinguose druskų tirpaluose ir vandenyje

Iš gautų duomenų galime daryti išvadą, kad geriausiai įvairių druskų tirpalus ir vandenį sugeria 1 receptūros plėvelė, 4 receptūros dangą pasižymi kiek mažesne, o 2 ir 3 receptūrų plėvelės pasižymi mažiausiomis sugerties savybėmis tarp tirtų dangų.

LVT dangoms labai svarbi savybė yra išlikti stabilioms ir netirpti nei vandenyje nei druskų tirpaluose. Ši savybė svarbi, nes jei dangos tirptų vandenyje arba druskų tirpaluose, tai po pirmųjų kontaktų su drėgme plėvelės ištirptų ir trąšos prarastų lėto atpalaidavimo savybes. Bandymų duomenys šiame

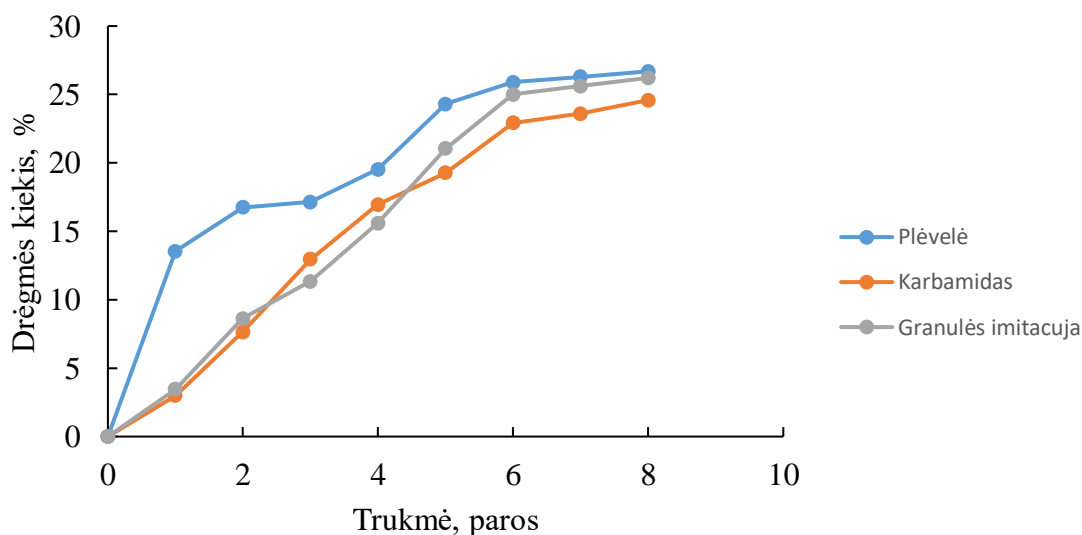
darbe patvirtina, kad gautosios 1 – 4 receptūros dangos išlaiko stabilumą ir netirpsta vandenyje, bei karbamido ir MAP, kurie yra populiarūs trąšos, tirpaluose.

2.2.4. Drėgmės sorbcijos tyrimas

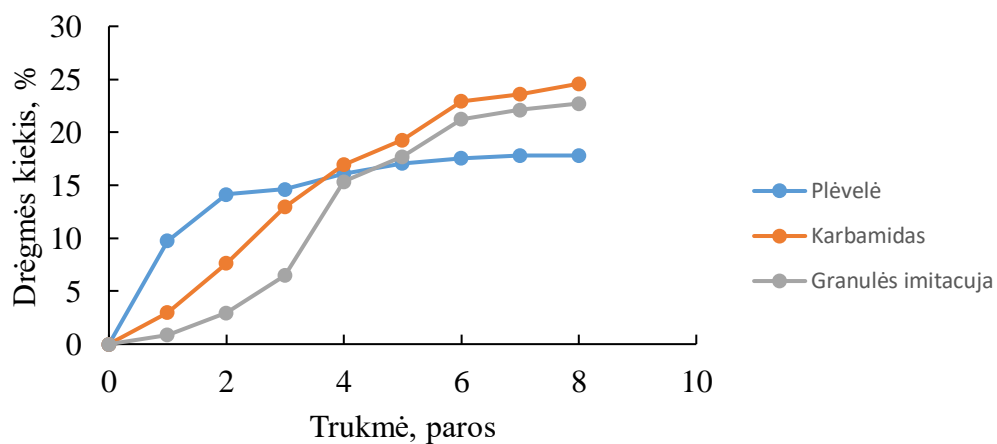
Plėvelių ir karbamido mėginių, taip pat LVT imitacijos drėgmės sorbcijos tyrimas buvo vykdomas eksikatoriuose virš vandens (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$) ir sotaus natrio nitrato tirpalo (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$) [64].

LVT imitacija sudaryta naudojant sferinį sietelį, kurio viduje tarp dviejų suspaustų plėvelės sluoksnių buvo įdėti 3 g, pasverto $\pm 0,0001$ g tikslumu, susmulkinto karbamido. Plėvelių ir karbamido mėginiai, bei granuliu imitacijos buvo pasverti ir sudėti į porcelianines lėkšteles.

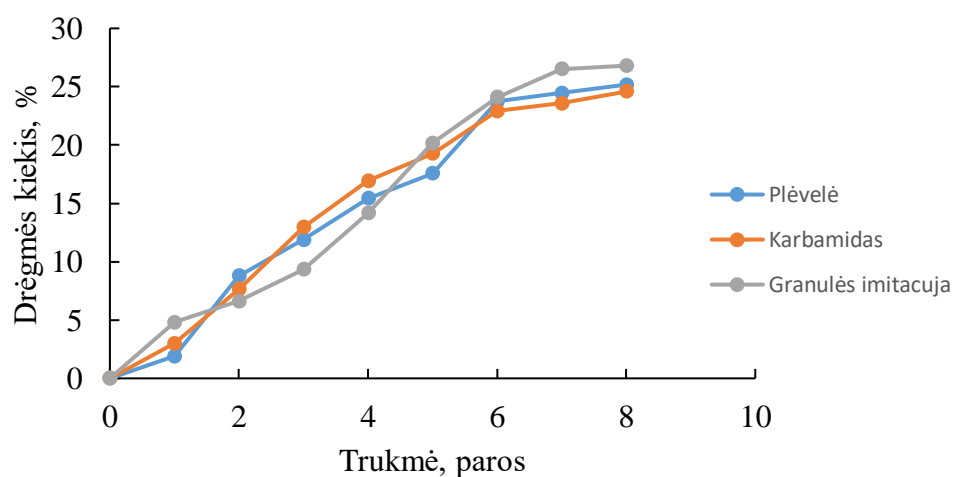
Tyrimo virš vandens (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$) metu gauti rezultatai pateikti paveikslėliuose 17 – 20. Visų tirtų bandinių grafikuose stebimas svorio pokyčio didėjimas. Granulių imitacijose buvęs karbamidas ištirpo ir 6 – 8 parą įvyko jo difuzija per plėvelę. Visais atvejais su granuliu imitacijų mėginiais sugertos drėgmės kiekio rezultatai buvo labai panašūs, apie 22 – 26 %.



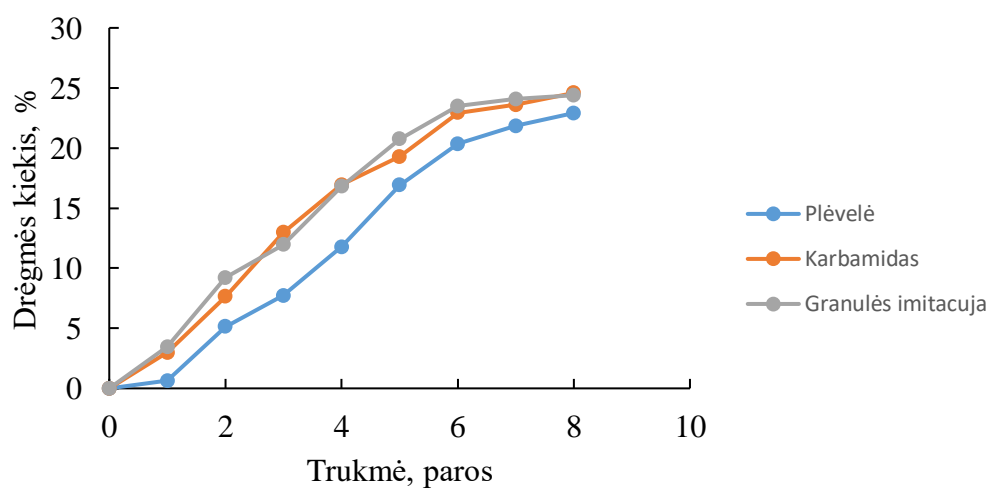
17 pav. 1 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 95\%$)



18 pav. 2 receptūros plévelēs, karbamido ir granulēs imitacijās sorbcijas tyrimas (santykinē oro drēgmē $\approx 95\%$)

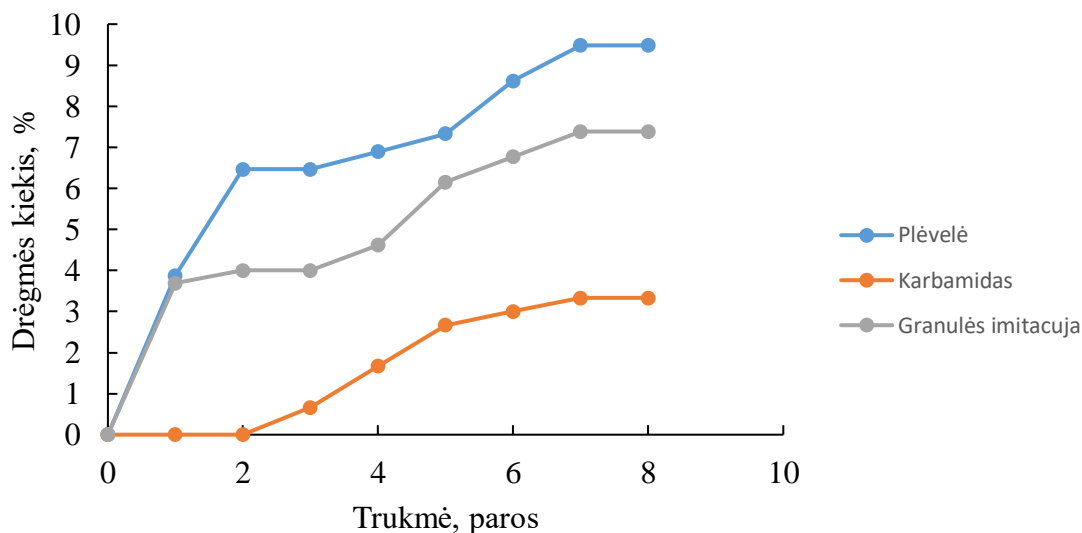


19 pav. 3 receptūros plévelēs, karbamido ir granulēs imitacijās sorbcijas tyrimas (santykinē oro drēgmē $\approx 95\%$)

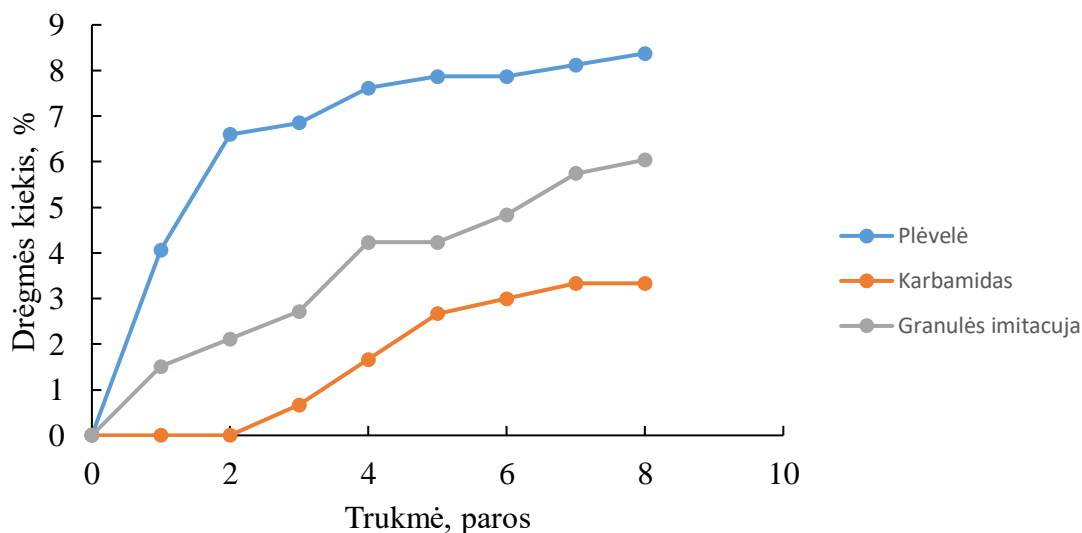


20 pav. 4 receptūros plévelēs, karbamido ir granulēs imitacijās sorbcijas tyrimas (santykinē oro drēgmē $\approx 95\%$)

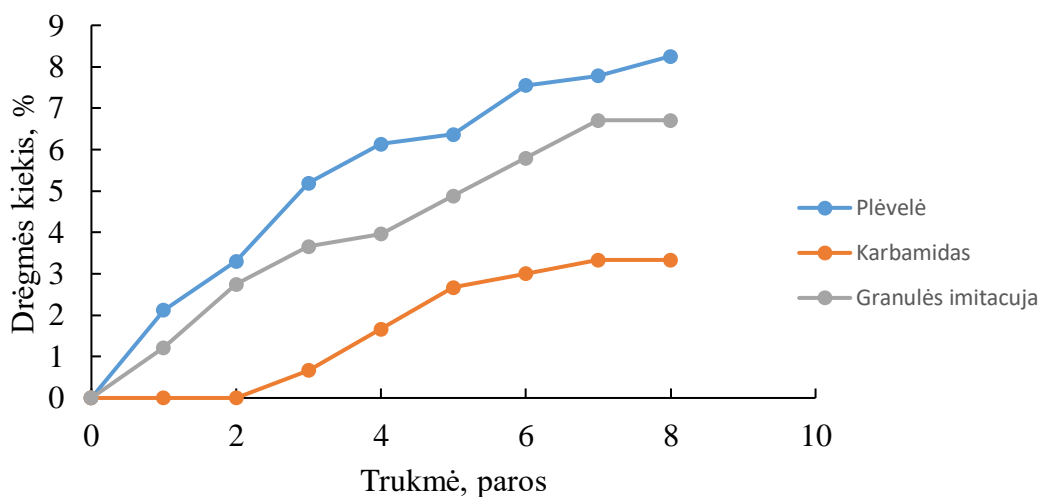
Rezultatai gauti atliekant sorbcijos tyrimus virš natrio nitrato sotaus tirpalo (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$) pateikti 21 – 24 paveikslėliuose. Pastebima, kad esant mažesnei santykinai oro drėgmei drėgmės sorbcija vyksta kur kas lėčiau. Visų receptūrų plėvelių rezultatai neviršijo 10 % sugertos drėgmės, o tai yra 2,6 karto mažiau nei ankstesniuose bandymuose palaikant $\approx 95\%$ santykinę oro drėgmę. Taip pat pastebimas žymus karbamido sugeriamos drėgmės sumažėjimas, kuris pirmąsias 2 paras buvo nulinis, o vėliau pasiekė vos 3 %, o tai yra net 8 kartus mažiau nei ankstesniuose bandymuose.



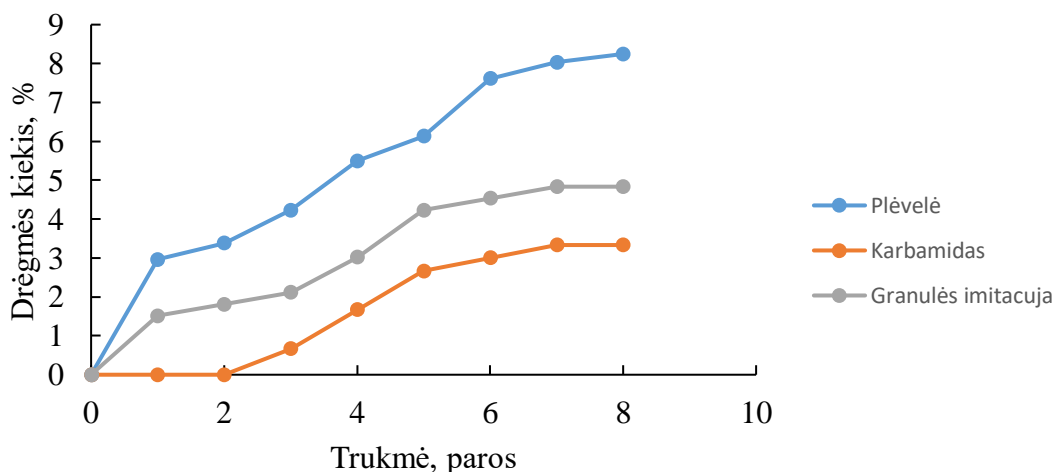
21 pav. 1 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)



22 pav. 2 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)



23 pav. 3 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė \approx 66 %)



24 pav. 4 receptūros plėvelės, karbamido ir granulės imitacijos sorbcijos tyrimas (santykinė oro drėgmė \approx 66 %)

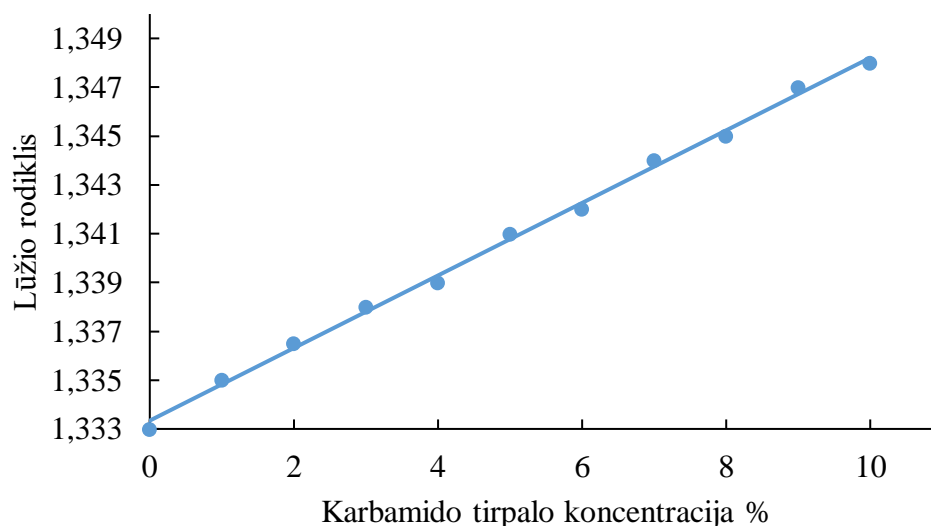
Atlikus tyrimą visos plėvelės išliko stabilios. Esant 95 % santykinėi oro drėgmei plėvelių, karbamido ir granulės imitacijų rezultatai buvo labai panašūs. Vienintelė išimtis buvo 2 receptūros plėvelė, kuri drėgmės sugėrė mažiausiai, tik 17,8 %. Atliekant tyrimą esant 66 % santykinėi oro drėgmei plėvelių sugeriamas drėgmės kiekis buvo 2 – 4 % didesnis nei granulės imitacijų ir 5 – 6 % didesnis už karbamido. Tyrimo metu mažiausias sugerties savybės parodė 2 ir 4 receptūrų plėvelės. 1 bei 3 receptūros plėvelių sugertos drėgmės eksperimentiniai duomenys taip pat buvo priimtini ir tinkami tolimesniems tyrimams.

2.2.5. Plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimas

LVT pagrindinė funkcija sulėtinti maistinių medžiagų išskyrimą. Taigi labai svarbu nustatyti ar naujos dangos yra tinkamos granulės padengimui. Šioms lėto atpalaidavimo savybėms įvertinti buvo atliktas plėvelių įtakos karbamido atpalaidavimo (tirpimo) greičiui tyrimas. Jo metu kapsulė (QuixSep®) yra užpildomas 4 g sutrinto karbamido ir uždengiamas tiriamąja danga. Tuomet modelis panardinamas į žinomą vandens kiekį ir periodiškai maišomas. Vanduo prasiskverbiamas pro plėvelę į

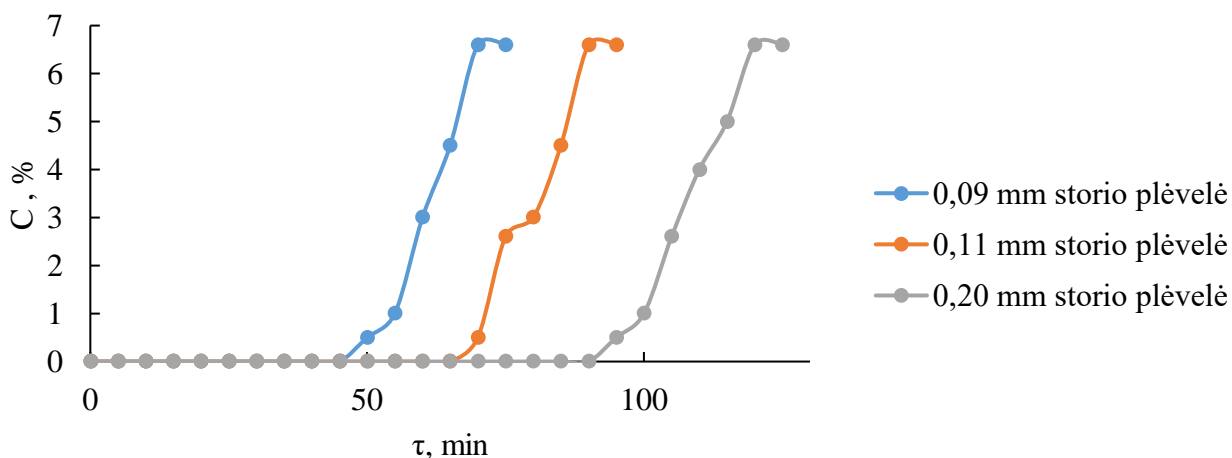
kapsulės modelio vidų ir tirpina karbamidą (tai gali būti įvardintas kaip pirmoji viso bandymo stadija). Tuomet karbamido tirpalas dėl susidariusio osmosinio slėgio difunduoja atgal į vandenį (antroji stadija). Matuojant tirpalo šviesos lūžio rodiklius, pagal didėjančią karbamido koncentraciją, galime pastebėti, kaip greitai vyksta difuzijos procesas.

Prieš pradėdant eksperimentą su kapsulės modeliu pirmiausiai reikia susidaryti šviesos lūžio rodiklių nuo karbamido koncentracijos priklausomybės gradavimo grafiką (žr. 25 pav.). Šiuo tikslu buvo paruošti 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ir 10 % karbamido tirpalai ir išmatuoti jų lūžio rodikliai.



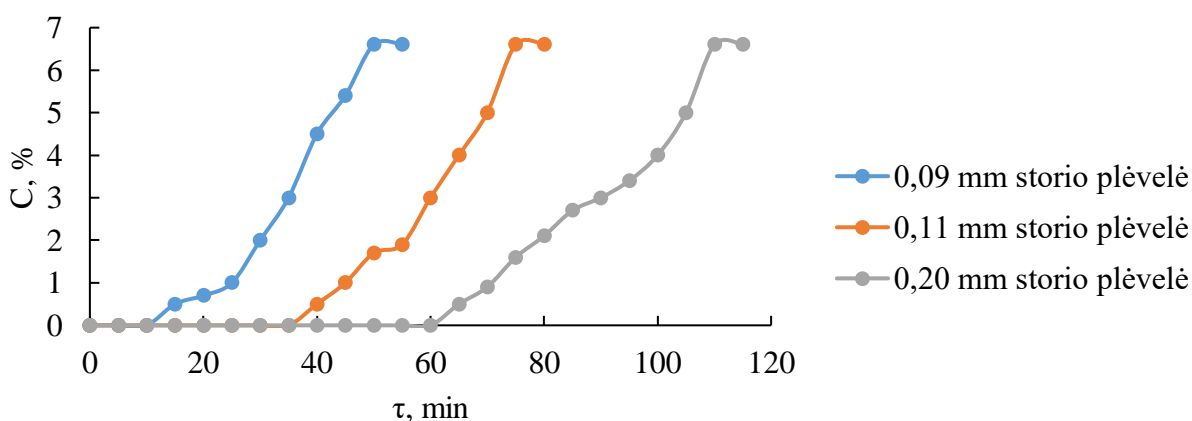
25 pav. Gradavimo grafikas, lūžio rodiklio priklausomybė nuo karbamido koncentracijos tirpale

Tyrimo metu buvo nustatoma ne tik kaip skirtingų receptūrų vienodo storio plėvelės stabdo maistinių medžiagų atpalaidavimą, bet ir kokią įtaką maisto medžiagų išsiskyrimui (atpalaidavimui) turi tų pačių receptūrų skirtingų storių plėvelės. Buvo tiriamos trijų skirtingų storių (0,09, 0,11 ir 0,2 mm) 1 – 4 receptūros dangos. Kiekvienas bandymas kartotas 3 kartus. Gauti rezultatai pateikti 26 – 28 paveiksluose ir 4 priede. Pasinaudojant gradavimo grafiku (žr. 25 pav), tyrimo metu gauti lūžio rodikliai yra perskaičiuojami į karbamido koncentraciją tirpale.



26 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 1 receptūros plėvelių dangą

Pagal gautus duomenis aiškiai matome, kad 1, 2, ir 4 receptūrų plėvelių storiai turi tiesioginį poveikį karbamido koncentracijos didėjimui laike. Kiekvienoje plėvelėje proceso greičiai skyrėsi. Pirmosios receptūros plėvelių bandymu metu procesas kurio metu vanduo difunduoja per plėvelę į kapsulės vidų ir tirpindamas karbamidą sudaro pakankamą osmosinį slėgį atvirktinei difuzijai užima nuo 50 iki 95 min. Šis laikas priklauso nuo tiriamosios dangos storio (žr. 26 pav.). Tolimesnio proceso metu vyksta tolygus karbamido tirpalo išskyrimas iš kapsulės modelio. Galiausiai stebima šios stadijos pabaiga pasiekus ~6,5 % karbamido koncentraciją, kas atitinka viso kapsulėje buvusio karbamido kiekį difundavusį per plėvelę.

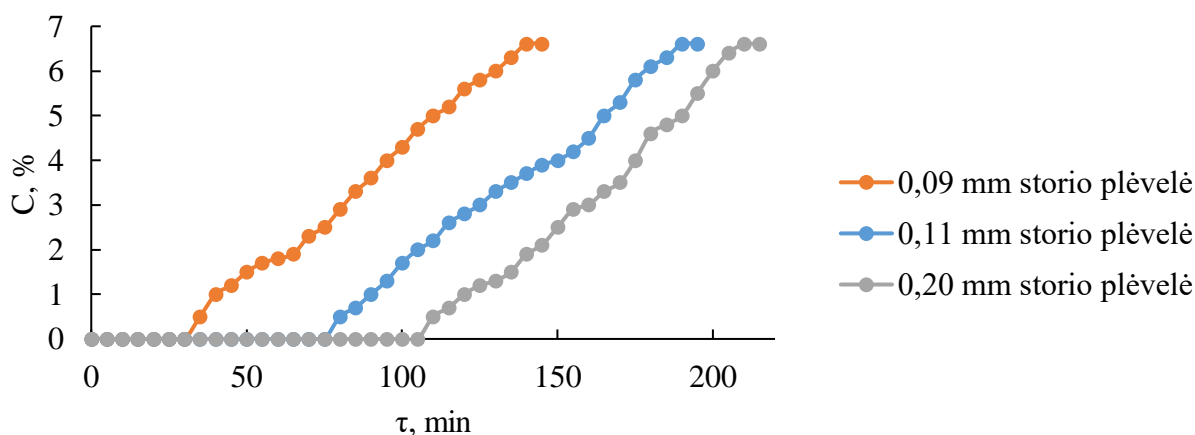


27 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 2 receptūros plėvelių dangą

Antrosios receptūros tyrimas parodė analogiškas tendencijas. Plėvelių storis turėjo tiesioginę įtaką maistinių medžiagų atpalaidavimo greičiui. Tačiau plėvelių kurių sudėtyje buvo PVA ir glicerolis pirmosios stadijos trukmė yra kur kas mažesnė ir antrosios stadijos pradžia, kurios metu karbamido koncentracija tolygiai didėja, stebima jau po 15 – 65 min. Toks pokytis nurodo, kad plėvelę būtina modifikuoti ir padidinti jos stabilumą, nes maisto medžiagų išskyrimo sulaikymas labai neefektyvus ir reikalaus storo dangos sluoksnio, kad būtų pritaikytas praktikoje.

Trečiosios receptūros tyrimo rezultatai, kurie yra pateikti 4 priede, parodė, kad pridėjus į plėvelę krakmolo gaunama labai stabili plėvelė, kurios pirmoji stadija trunka ilgiau nei parą su 0,09 mm storio dangą, o naudojant 0,11 mm storio dangą prailgėja iki 3 parų.

4 receptūros dangos tyrimų metu nustatyta, kad pirmasis, difuzijos ir karbamido tirpimo etapas trunka nuo 35 min iki 110 min tiriant atitinkamai 0,09 – 0,2 mm storio dangas (žr. 28 pav.). Taip pat tolygaus karbamido tirpalo atpalaidavimo trukmė buvo ilgiausia, nuo 95 iki 105 min, lyginant su 1 ir 2 receptūrų rezultatais.



28 pav. Karbamido tirpimo greičio (koncentracijos kitimo tirpale) priklausomybė nuo plėvelių storio, naudojant 4 receptūros plėvelių dangą

Lyginant tarpusavyje tirtas dangas matome, kad 1 ir 2 receptūros plėvelės kur kas greičiau atpalaidavo karbamidą iš modelio. 4 modelio 0,09 mm plėvelės viso proceso trukmė labai panaši į 1 ir 2 receptūrų 0,2 mm dangų, o tai leidžia spręsti apie didesnę efektyvumą. Be to antroji stadija trunka kur kas ilgiau, dėl ko lėčiau atpalaiduojamos maisto medžiagos.

Tyrimo rezultatai parodė, kad visos plėvelės yra pakankamai stabilios ir geba atlaikyti vidinį slėgį susidarantį karbamidui tirpstant pro plėvelę difundavusiame vandenyje. Nė viena plėvelė bandymo metu neįplyšo, kas matoma pagal tolygius karbamido koncentracijos didėjimus. Jei kurioje nors stadijoje plėvelė būtų įtrūkusi, eksperimentiškai būtų galima stebėti staigų karbamido koncentracijos didėjimą, arba netolygią (laiptuotą) grafines dalį.

Gauti duomenys leidžia teigti, kad PVA plėvelę modifikuojant skirtingais priedais (gliceroliu, krakmolu ir melasa) galima keisti jos pralaidumą, tai yra maisto medžiagų atpalaidavimo trukmę.

2.2.6. Plėvelių biologinio skaidumo tyrimas

Naudojant didelius kiekius trąšų labai svarbu, kad po to kai iš LVT granulių bus išskirtos visos maistinės medžiagos, likusios dangos iki galo suirtų dirvožemyje. Plėvelės kuriomis dengiamos LVT šiame tyrime yra polimerinės, o ilgos polimerų grandinės ilgiau yra natūraliomis sąlygomis. Todėl buvo atliktas pagamintų dangų bioskaidumo tyrimas dviejuose skirtinguose terpėse – smėlyje ir dirvožemyje. Tyrime naudotas švarus kvarcinis smėlis ir durpių substratas. Durpių substrato sudėtis nurodyta ant pakuotės: organinių medžiagų kiekis sausoje medžiagoje 92 %, pH 5,8 – 6,5. Taip pat buvo nustatyti dirvožemyje ir smėlyje esančios drėgmės kiekiai. Gauti rezultatai, kad smėlyje drėgmės kiekis 0,004 %, o durpių substrate 11,243 %. Siekiant eksperimentiškai nustatyti ir drėgmės įtakos poveikį dangų bioskaidumui, jis buvo padidintas smėlyje iki 10 %, o durpėse iki 40 %.

Tyrimui buvo paruošti ir pasverti plėvelių gabalėliai, 1,5 x 1,5 cm dydžio. Bandiniai po 8, 16, 24 ir 32 parų buvo išimami iš smėlio ir dirvožemio, atskiriami nuo agropilėvelės, nuvalomi ir džiovinami kambario temperatūroje. Įvertinus svorio skirtumus tarp pradinių mėginių ir po jų džiovinimo apskaičiuotas procentinis masės sumažėjimas (žr. 5 ir 6 lentelės).

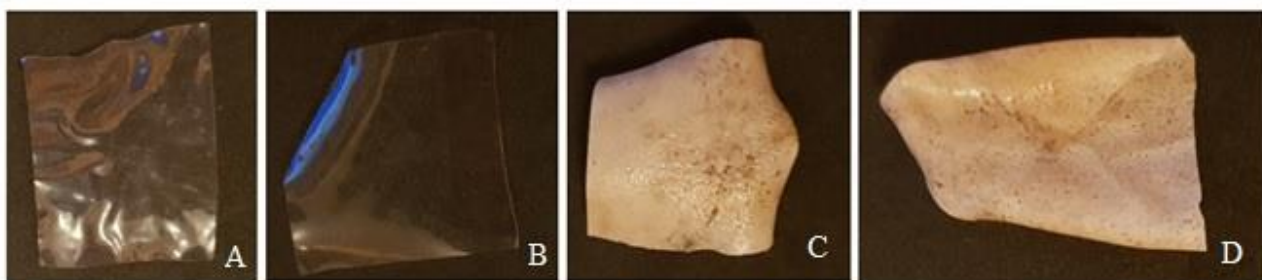
5 lentelė. Biologinio skaidumo tyrimo smėlyje duomenys

Bandinys	Trukmė, paros	Pradinė plėvelės masė, g	Plėvelės masė po degradacijos, g	Masės sumažėjimas, %
1 receptūra	8	0,110	0,108	1,82
	16	0,146	0,142	2,74
	24	0,096	0,093	3,13
	32	0,098	0,094	4,08
2 receptūra	8	0,146	0,117	19,86
	16	0,160	0,114	28,75
	24	0,144	0,099	31,25
	32	0,144	0,091	36,81
3 receptūra	8	0,208	0,163	21,63
	16	0,199	0,142	28,64
	24	0,197	0,129	34,52
	32	0,211	0,121	42,65
4 receptūra	8	0,153	0,114	25,49
	16	0,161	0,104	35,40
	24	0,150	0,088	41,33
	32	0,140	0,072	48,57

6 lentelė. Biologinio skaidumo tyrimo dirvožemyje duomenys

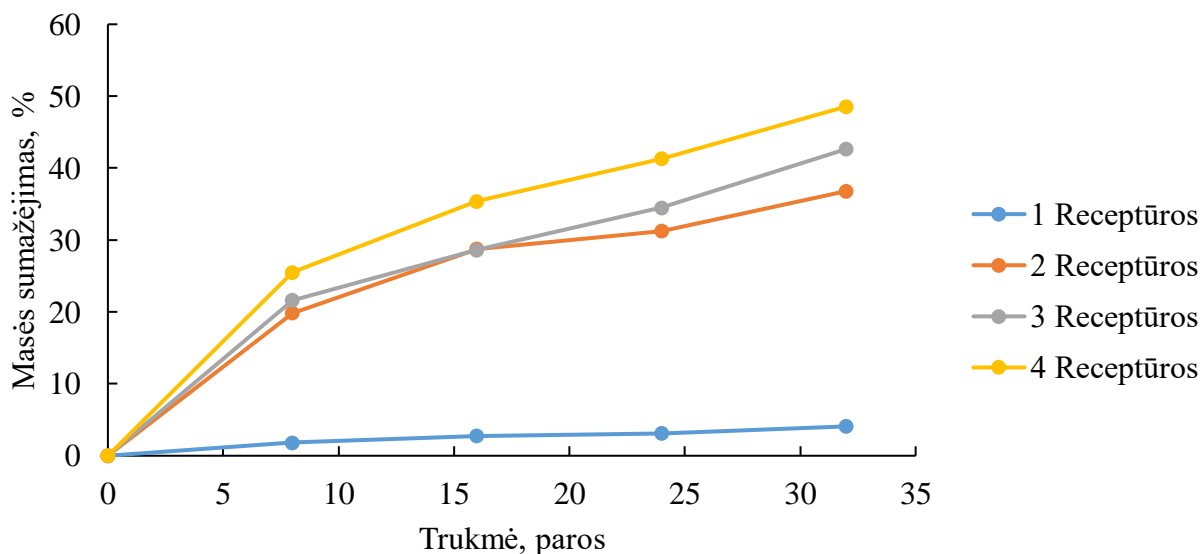
Bandinys	Trukmė, paros	Pradinė plėvelės masė, g	Plėvelės masė po degradacijos, g	Masės sumažėjimas, %
1 receptūra	8	8	0,123	0,120
	16	16	0,109	0,105
	24	24	0,148	0,141
	32	32	0,117	0,111
2 receptūra	8	8	0,125	0,097
	16	16	0,167	0,103
	24	24	0,15	0,088
	32	32	0,163	0,074
3 receptūra	8	8	0,212	0,146
	16	16	0,167	0,080
	24	24	0,174	0,059
	32	32	0,214	0,059
4 receptūra	8	8	0,16	0,103
	16	16	0,137	0,058
	24	24	0,175	0,050
	32	32	0,127	0,015

Pagal vizualius pokyčius plėvelės galima suskirstyti į dvi grupes. Pirmąją grupę sudarė 1 ir 2 receptūrų plėvelės, kurios net ir po 32 parų išliko vizualiai mažai pakitusios (žr. 29 pav).



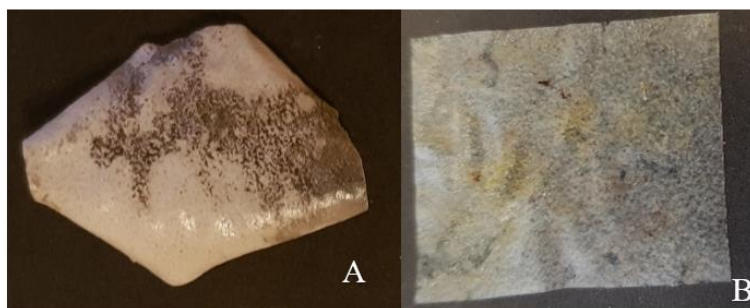
29 pav. Durpėse 32 paras laikytų plėvelių nuotraukos, darytos skaitmeniniu fotoaparatu: A – 1 receptūros, B – 2 receptūros, C – 3 receptūros, D – 4 receptūros

Jose fiziniai pokyčiai beveik neįvyko, dangos išliko skaidrios ir vientisos, tik trapesnės nei pradiniai bandiniai. Tačiau šios grupės plėvelių svorio sumažėjimas labai išsiskyrė (žr. 30 pav.). Pirmosios receptūros plėvelės viso tyrimo metu prarado 4 % svorio smėlyje ir vos 5 % durpių terpėje. Tokie rezultatai parodo prastą bioskaidumą ir būtinybę modifikuoti receptūrą darant ją draugiškesne aplinkai. Nors 2 receptūros rezultatai išoriškai mažai skyrėsi nuo pirmosios, tačiau plėvelė akivaizdžiai buvo kur kas trapesnė ir plonesnė nei prieš tyrimą, o svorio netekimo pokyčiai padidėjo 9 kartus smėlyje ir siekė 36 % ir 10,8 karto dirvožemyje – iki 54 %.



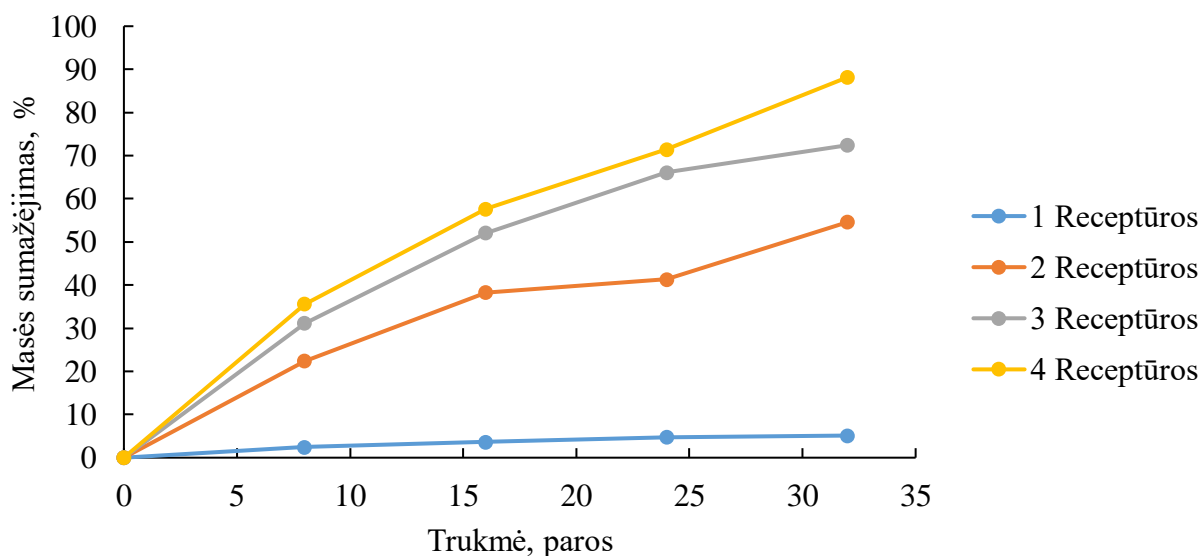
30 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių laikytų smėlyje masės pokyčio priklausomybė nuo trukmės

Į antrąją grupę įėjo 3 ir 4 receptūrų plėvelės. 3 receptūros dangų išvaizda jau po 8 parų pradėjo kisti, atsirasdavo baltos ir rudos spalvos dėmių (žr. 31 pav.), kurios 16 ir 24 parų padengė vis didesnę procentą paviršiaus, o 32 parų visas bandinių paviršius tapo baltos spalvos su rudomis dėmėmis (žr. 29 pav). 4 receptūros dangos spalviniai pokyčiai taip pat prasidėjo jau po 8 parų. Pirmiausiai išbluko ruda dangos spalva, o po 16 parų kaip ir 3 receptūros dangos pradėjo dengtis rudos ir baltos spalvos dėmėmis (žr. 31 pav).



31 pav. Dūrpėse laikytos plėvelės po 16 parų: A – 3 receptūros, B – 4 receptūros

Antrosios grupės dangų masės pokyčiai taip pat buvo kur kas didesni. Abiejų dangų masės pokytis smėlyje po 8 parų buvo didesnis nei 20 %, o po 32 parų atitinkamai 3 receptūros 42,65 % ir 4 receptūros 48,57 %. Yrimas dirvožemyje parodė gerą šios grupės plėvelių bioskaidumą, kuris siekė 88,19 % po 32 parų 4 receptūros ir 72,43 % 3 receptūros (žr. 32 pav.).



32 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių laikytų dirvožemyje masės pokyčio priklausomybė nuo trukmės

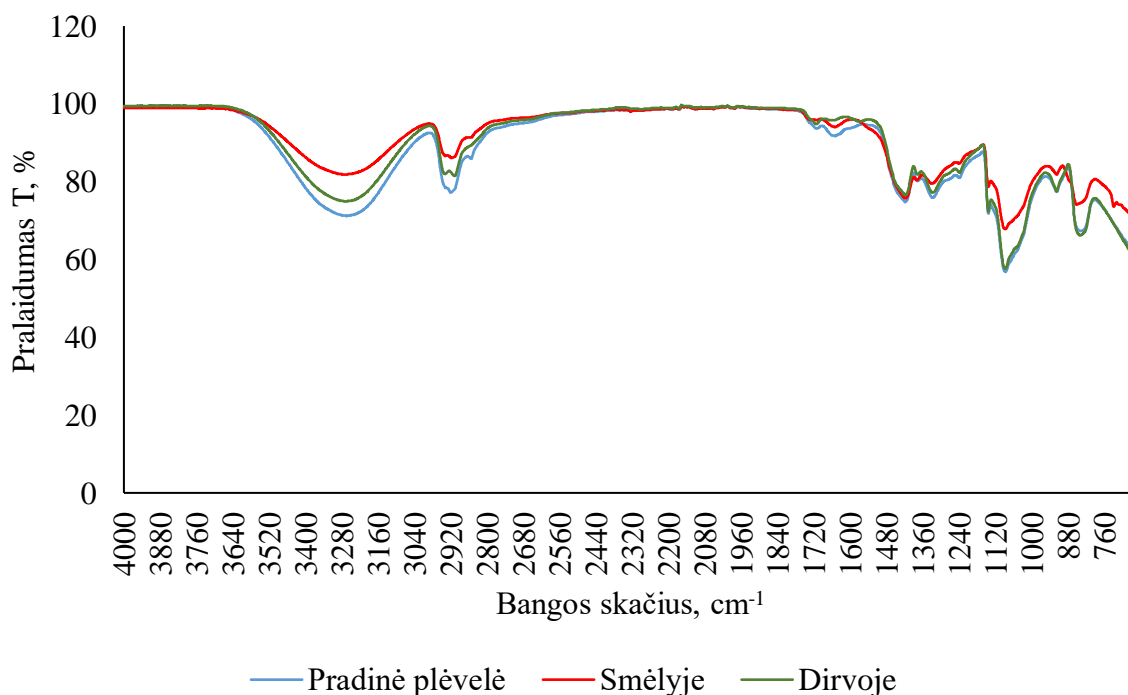
Iš tyrimo rezultatų aiškiai matoma, kad irimo procesas vyko daug greičiau dirvožemyje, kuriame buvo 40 % drėgmės nei sausesnėje smėlio terpėje kurioje jos buvo vos 10 %. Literatūroje yra pabrėžiama, kad dangų irimas priklauso nuo drėgmės kiekio dirvožemyje ir temperatūros gradiento. Šiame tyrime buvo vertinama tik drėgmės įtaka, o temperatūra palaikoma pastovi (22°C).

2.2.6.1. Infraraudonoji spektroskopija

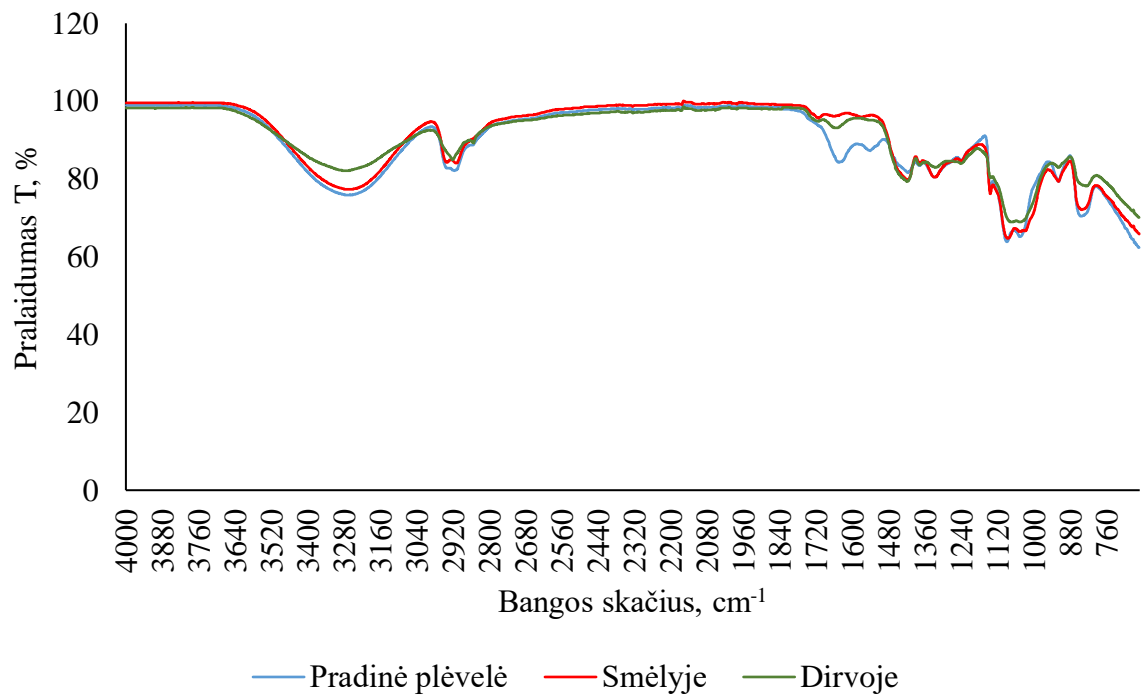
Infraraudonųjų spindulių spektroskopija, kuri dar vadinama vibracine arba funkcinių grupių spektroskopija, apima infraraudonosios spinduliuotės sąveiką su medžiaga. Kaip ir kiti spektroskopijos metodai ji naudojama medžiagų identifikacijai. Taikant šį metodą siringoms kietoms, skystoms arba dujinėms medžiagoms galima nustatyti kokių funkcinių grupių ir specifinių ryšių yra tiriamo mėginio molekulėse. IR spektras sudaromas registruojant prie atitinkamo bangos ilgio neabsorbuotos elektromagnetinės spinduliuotės, kuri praeina pro tiriamąjį mėginį, intensyvumą procentais. IR spektras yra molekulinis virpesių spektras, todėl jį registruojant abscisių ašyje atidedami ne bangos ilgiai, o dažniui proporcingas dydis – bangos skaičius išreikštas atvirkštiniais

centimetrais (cm^{-1}). Spektuose matomi signalai yra tipiniai atitinkamas funkcinėms grupėms. Pavyzdžiui $-\text{OH}$ funkcinė grupė priklausanti alkoholiams visuomet stebima ties $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, todėl pagal gautus rezultatus galima spręsti apie tiriamojoje medžiagoje esančias funkcinės grupes. Siekiant sulyginoti dviejų medžiagų identiškumą naudojama IR spektro pirštų anspaudų sritis. Ši sritis apibrėžiama ties $1300 - 760 \text{ cm}^{-1}$. Nors artimos struktūros junginiai gali būti labai panašūs $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ spektro srityje, tačiau tik identiškios struktūros junginių spektrai sutampa pirštų anspaudų srityje. Pagal signalų bei jų intensyvumo nesutapimus šioje srityje galima daryti išvadas apie medžiagos struktūrinius pokyčius [62].

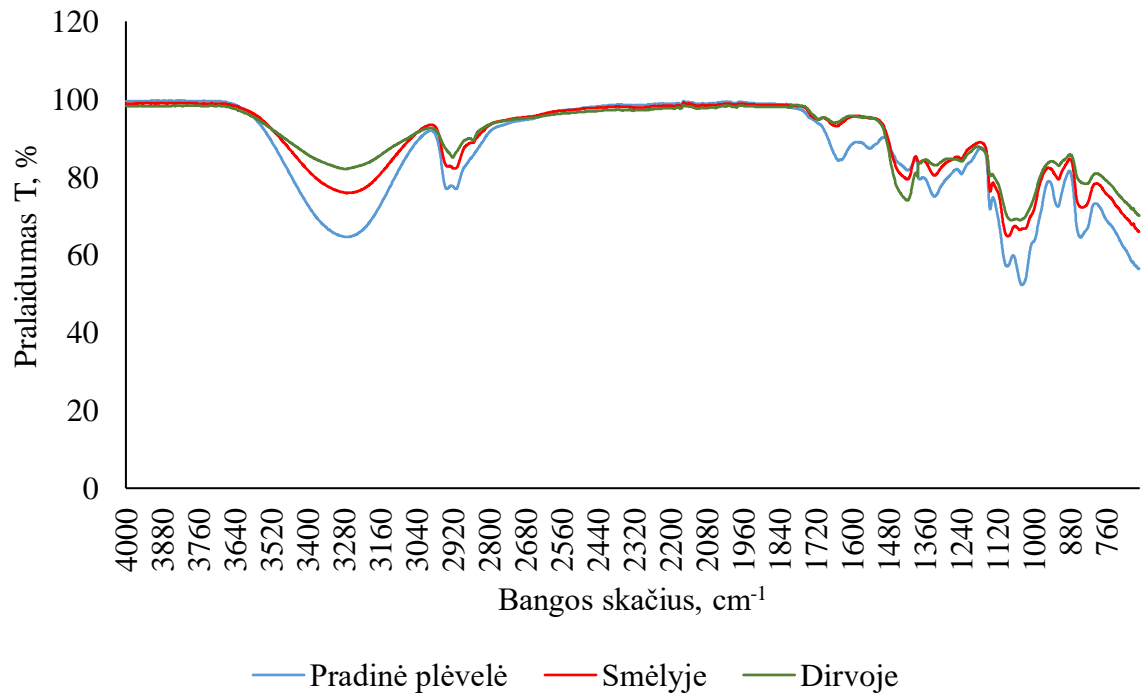
Pradinių bei po 32 parų biodegradacijos tyrime naudotų plėvelių bandiniai buvo tirti IR spektroskopijos metodu (žr. 33 – 36 pav.). Iš gautų spektrų aiškiai matome, kad visuose mėginiuose labai ryškiai matomi OH grupės signalai ties 3280 cm^{-1} . Šie signalai taip pat ryškiai matomi ir junginių naudotų šioms dangoms gauti spektuose, kurie yra pateikti 5 priede. 1 – 4 receptūrų dangų spektuose šios funkcinės grupės yra PVA molekulių sandaroje, 2 – 4 receptūros sudėtyje jos papildomai yra ir glicerolyje, 3 ir 4 receptūros dangų struktūrose dar ir krakmole, o 4 receptūros dangose, kuriose matomas intensyviausias signalas, OH grupių yra ir melasoje. Toks hidroksi grupių didėjimas matomas spektro signalo intensyvumu, ypač tai pastebima lyginant 1 ir 3 receptūrų spektrus (žr. U pav. ir Z pav.). Panašius signalų sumažėjimus visų receptūrų plėvelių spektuose stebime ir ties 2920 cm^{-1} (C–H) ir pirštų anspaudų srityje. 2 – 4 receptūrose signalai ties $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (C–OH) beveik išnyko, dėl glicerolio, esančio šiose receptūrose degradacijos ir kompozicijos sudėties pasikeitimo.



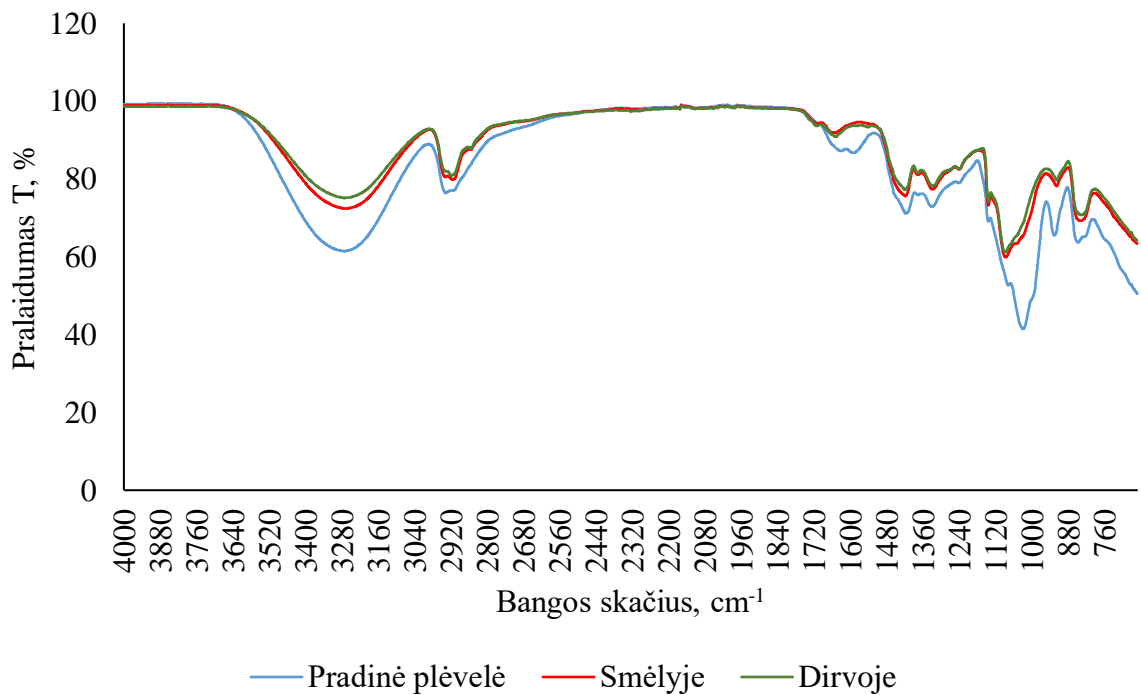
33 pav. 1 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras



34 pav. 2 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras



35 pav. 3 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras



36 pav. 4 receptūros dangų prieš ir po 32 parų bioskaidumo tyrimo IR spektras

Gauti rezultatai parodo, kad plėvelės biodegradacijos metu patyrė struktūrinius pokyčius. Tokie pokyčiai nurodo gerą bioskaidumą, kuris ypač matomas 3 ir 4 receptūrų plėvelių spektruose (žr. 35 ir 36 pav.).

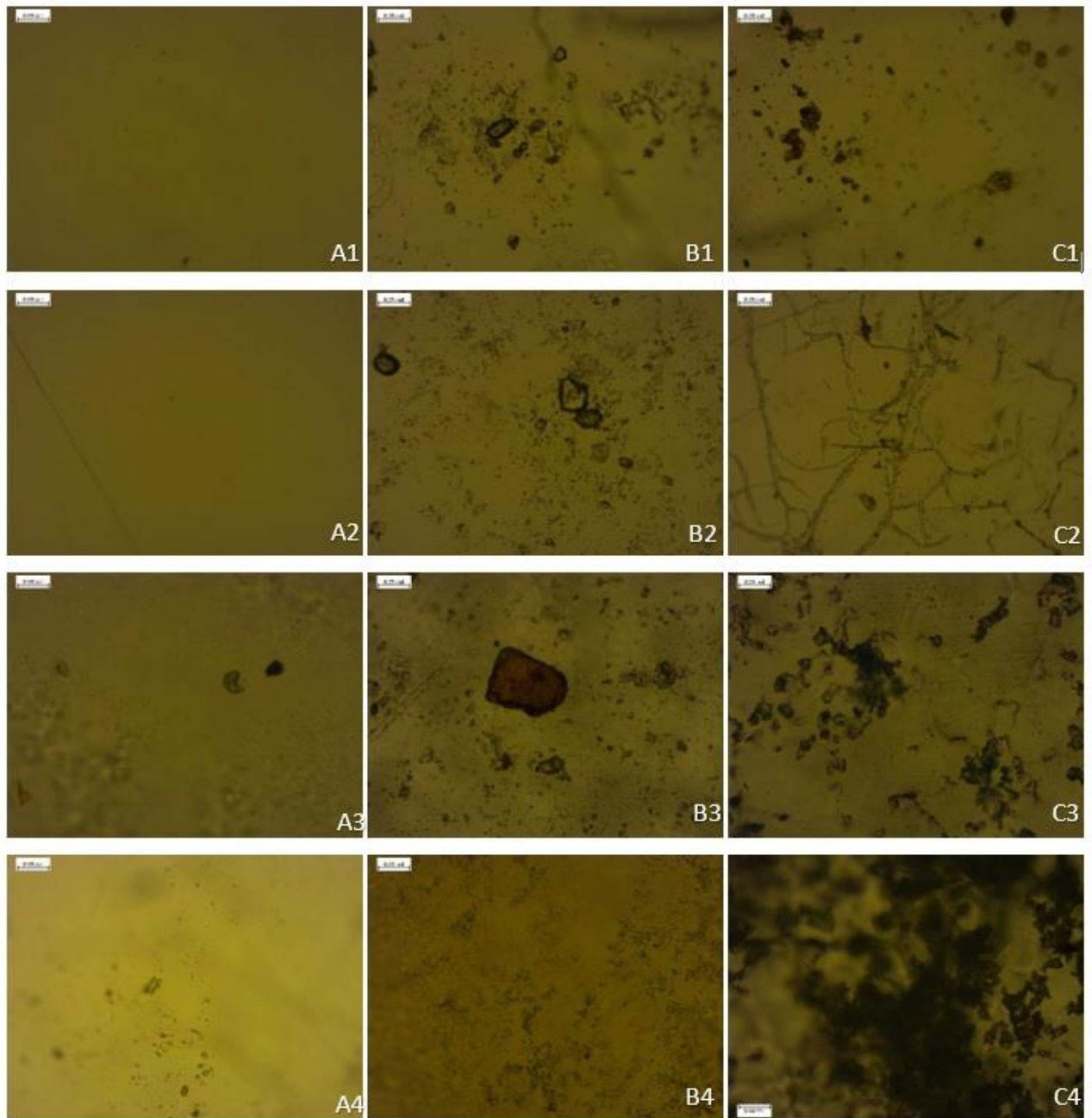
2.2.6.2. Plėvelių optinės mikroskopijos tyrimas

Siekiant detaliau išanalizuoti plėvelių pokyčius dirvožemyje buvo analizuotos skirtingą laiką ir skirtingomis sąlygomis laikytos plėvelės. Jų pokyčiai analizuoti optinės mikroskopijos metodu. 37 paveiksle pateikiamos plėvelių optinės mikroskopijos nuotraukos, kurios leidžia akivaizdžiai įvertinti plėvelių būklę lyginant pradinių ir po išlaikymo 32 paras skirtinguose dirvožemiuose bandinių nuotraukomis.

Padidinus 100 kartų Zeiss Axio Scope A1 optiniu mikroskopu matomos dangų paviršiaus struktūros permainos. Iš gautų nuotraukų aiškiai pastebimi pokyčiai tarp pradinių ir smėlyje bei dirvožemyje išlaikytų plėvelių.

Pradinių 1 ir 2 receptūrų plėvelių nuotraukose (žr. 37 pav. A1 ir A2) matomi lygūs, vienalyčiai paviršiai neturintys mechaninių pažeidimų ir ryškių defektų. Po biodegradacijos tyrimo 1 receptūros plėvelės nuotraukose (žr. 37 pav. B1 ir C1) atsirado nedideli išoriniai defektai (įtrūkimai). Nors šios dangos nuotraukose matomi pokyčiai, tačiau greito yrimo joje nepastebėta, todėl daroma išvada, kad ši danga turi ilgą yrimo laiką. 2 receptūros dangose po tyrimo atsiranda ryškūs yrimo ir dangos skilinėjimo požymiai (žr. 37 pav. B2 ir C2), ypač pastebimi mėginio tirtu dirvožemyje nuotraukose.

3 ir 4 receptūrų pradinės plėvelės yra šiurkštesnio paviršiaus (žr. 37 pav. A3 ir A4). Juose yra netolygumų, kurie atsiranda dėl sudėtyje esančių priedų. Šių bandinių yrimas pastebimas ne tik mikroskopo nuotraukų pagalba, bet ir iš vizualių pokyčių. Šių receptūrų dangų nuotraukose (žr. 37 pav. B3, B4, C3 ir C4) taip pat pastebimos nedidelės plėvelės suplonėjimo zonos, iš kurių galime spręsti apie kur kas greitesnį yrimo procesą lyginant su 1 receptūros danga.



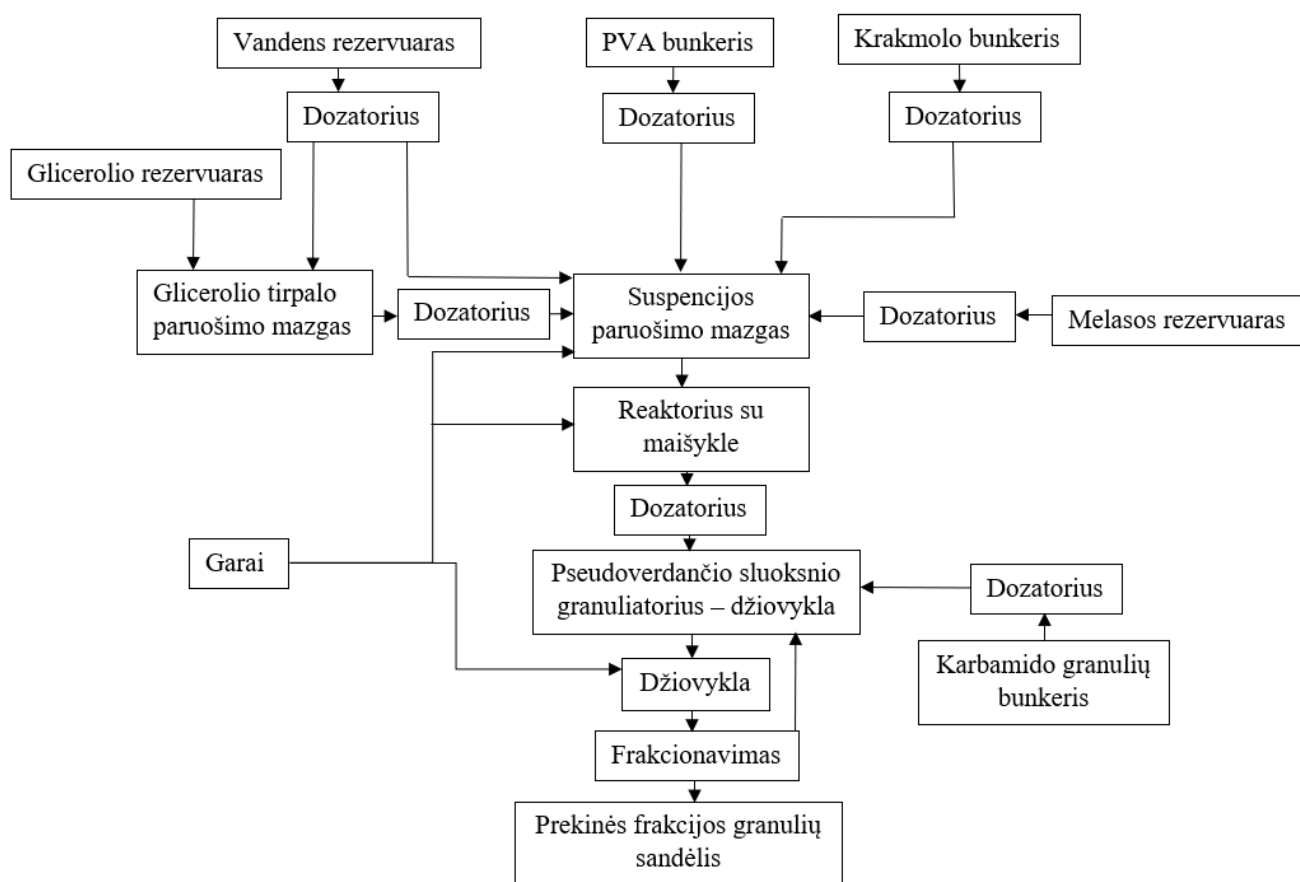
37 pav. 1 – 4 receptūrų plėvelių optinio mikroskopo nuotraukos. A1 – 1 receptūros danga prieš biodegradaciją; B1 – 1 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos smėlyje; C1 – 1 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos dirvožemyje; A2 – 2 receptūros danga prieš biodegradaciją; B2 – 2 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos smėlyje; C2 – 2 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos dirvožemyje; A3 – 3 receptūros danga prieš biodegradaciją; B3 – 3 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos smėlyje; C3 – 3 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos dirvožemyje; A4 – 4 receptūros danga prieš biodegradaciją; B4 – 4 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos smėlyje; C4 – 4 receptūros danga po 32 parų biodegradacijos dirvožemyje

3. Rekomendacijos

Remiantis atliktų bandymų rezultatais galima sudaryti, PVA pagrindu pagamintų, polimerinėmis dangomis dengtų karbamido granulių gamybos technologines prielaidas. Pateiktos rekomendacijos apima tris pagrindines gamybos stadijas:

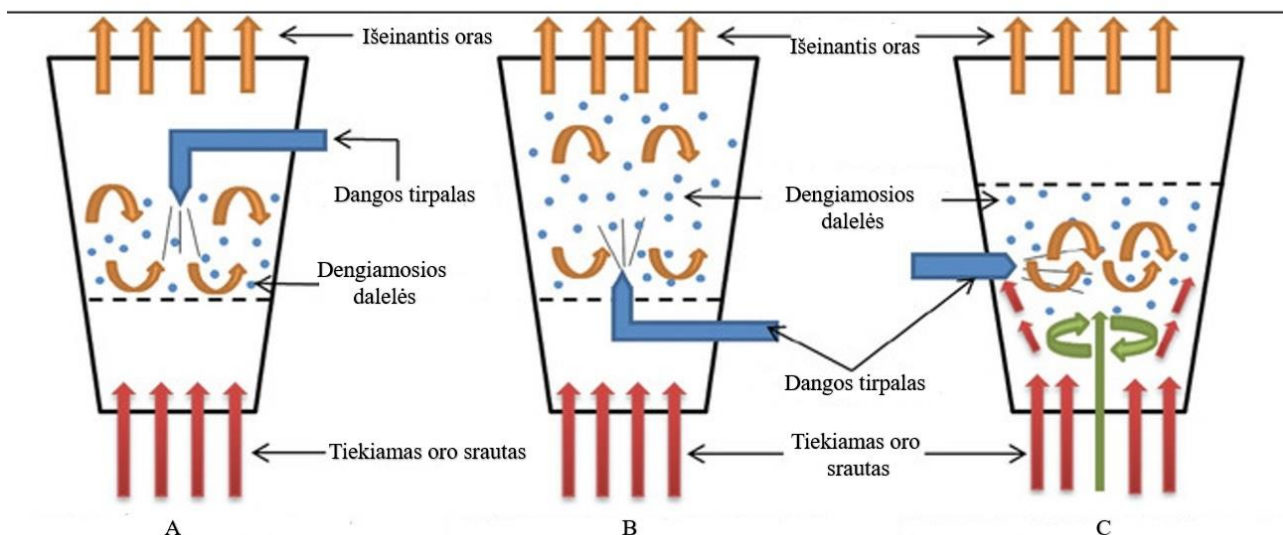
- PVA pagrindu pagamintų dangų sintezė,
- trašų granulių padengimas,
- džiovinimas ir klasifikacija

Naudojantis pateikta schema (žr. 38 pav.) galima gaminti visų keturių receptūrų pateiktų šiame darbe dangas ir jomis dengti karbamido granules. Taip pat yra galimybė keisti granulių padengimo storį, nuo kurio priklauso maistinių medžiagų atpalaidavimo trukmė.



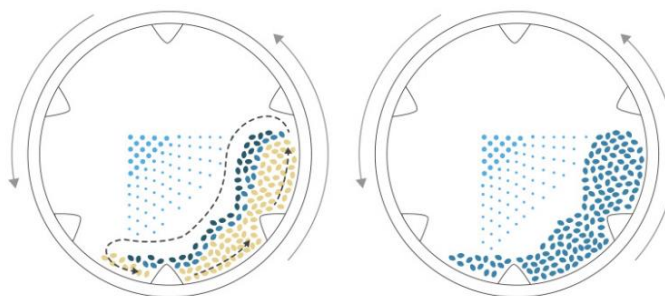
38 pav. PVA pagrindu pagamintomis dangomis dengto karbamido principinė technologinė schema

Pirmiausiai į suspensijos paruošimo mazgą tiekiami PVA, krakmolas, melasa, paruoštas 50 % glicerolio tirpalas ir vanduo. Visi komponentai sumaišomi ir toliau tiekiami į reaktorių su maišykle. Reaktoriuje, palaikant 80 – 85°C temperatūrą, gaunamas tirpalas, kuris toliau tiekiamas į pseudoverdančio sluoksnio granulatorių – džiovyklą. Šis įrenginys gali būti pritaikomas ne tik kietų medžiagų granuliavimui, bet ir granulių padengimui plėvele (žr. 39 pav.). Yra skirtingos dangos purškimo technologijos, purškiant dangos tirpalą iš viršaus, šono arba apačios. Dengiant karbamido granules šiame darbe sukurtomis dangomis yra rekomenduotina naudoti apatinio purškimo technologiją. Šio dengimo metu karštas oras tiekiamas per apatinę kolonėlės dalį ir kelia visas granules į viršų. Joms judant aukštyn, apatinis purškstukas vienodai padengia visas granules.



39 pav. Pseudoverdančio sluoksnio granuliu padengimo būdai A – viršutinis dengimas, B – apatinis dengimas, C – šoninis dengimas [65].

Taip pat šioje stadijoje galima naudoti ir dengimo būgną (žr. 40 pav.). Jame karbamido granulės nukreipiamos į aplink savo ašį besisukantį į cilindą, kurio viduje yra išdėstyti purkštukai. Granulės yra apipurškiamos plonu dengimo medžiagos sluoksniu ir toliau nukreipiamos į džiovyklą.



40 pav. Trašų granuliu dengimas naudojant dengimo būgną [66]

Šios stadijos metu labai svarbu, kad granulės būtų dengiamos plonais sluoksniais ir po kiekvieno dengimo turi būti džiovinamos. Tai būtina, kad karbamido granulės nepradėtų tirpti dideliame tirpalo kiekyje. Dėl šios priežasties suspensijos ir tirpalo gamyba turėtų būti periodinė, o dengimo procesas nuolatinis. Taip pat dengiant granules plonais dangos sluoksniais galutinio produkto dangos storis, nuo kurio kaip nustatyta šiame darbe priklauso maisto medžiagų išskyrimo laikas, galėtų būti reguliuojamas tokių dengimų ciklų skaičiaus keitimu.

Tolimesnė gamybos stadija yra džiovinimas. Kaip jau buvo minėta, šiame darbe PVA pagrindu pagamintos dangos yra labai jautrios didelėms temperatūroms džiovinimo metu, todėl džiovykloje naudojant karštą orą turi būti palaikoma ne aukštesnė kaip 55°C temperatūra.

Po džiovinimo vykdoma produkcijos klasifikacija, kurios metu prekinė frakcija nukreipiamą į sandėlį, o smulkesnė frakcija gražinama į granuliu dengimo stadiją.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Kaip nurodo Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministerija būtina taikyti prevencines priemones, kurios užtikrintų darbuotojų sveikatos ir gyvybės išsaugojimą. Darbuotojams turi būti sudaromos saugios ir nekenksmingos sveikatai darbo sąlygos. Dėl šios priežasties, parenkant kolektyvines ir individualias apsaugos priemones svarbu nustatyti profesinės rizikos pavojingus ir kenksmingus veiksnius. Vykdamt trąšų dengtų PVA pagrindo dangomis, aprašytomis šiame darbe, gamyba, išskiriami šie pavojingi ir kenksmingi veiksniai:

- garai, karštas vanduo;
- besisukantys mechanizmai;
- slėginiai indai, technologiniai vamzdynai;
- kėlimo mechanizmai;
- autotransportas;
- veikiantys elektros įrenginiai;
- triukšmas;
- vibracija;
- įkaitę įrengimų, vamzdynų paviršiai;

Siekiant išvengti šių veiksnių visi darbuotojai privalo būti išklause įvadinį saugos ir sveikatos instruktavimą, taip pat papildomą instruktavimą darbo vietoje. Periodinis darbo saugos ir sveikatos instruktavimas darbo vietoje turi būti vykdomas ne rečiau kaip kartą per metus.

Siekiant apsaugoti darbuotojus būtina tiekiamoji ir ištraukiamoji ventiliacija. Gamybos zonos kuriose yra kontakto su cheminėmis medžiagomis pavojus privalo būti paženklintos atitinkamais įpareigojančiais ženklais (žr. 41 pav.). Siekiant apsaugoti darbuotojus nuo neigiamo triukšmo poveikio ir kitų profesinių rizikų gamybos patalpose būtina dėvėti šalną, naudoti klausos apsaugines priemones, apsauginį veido skydelį arba apsauginius akinius, mūvėti apsaugines pirštines.



41 pav. Įpareigojamieji ženklai – būtina dėvėti apsauginį šalną, būtina naudoti klausos apsaugines priemones, būtina mūvėti apsaugines pirštines ir būtina naudoti apsauginį veido skydelį

Gaminamų LVT dangų žaliavos yra PVA, glicerolis, krakmolai, melasa ir vanduo. Visų šių žaliavų pavojus sveikatai tinkamai jas naudojant yra minimalus. Tačiau būtina atkreipti dėmesį į kiekvienos medžiagos savybes ir tinkamai parinkti asmenines saugos priemones.

PVA, krakmolai ir melasa, pagal visuotinai suderintą cheminių medžiagų klasifikavimo ir ženklinimo sistemą (angl. Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS), neklasifikuojami kaip galintys kelti fizinį ar sveikatos pavojų.

Gliceroliui pagal GHS klasifikacijos 3.2 ir 3.3 skirsnius priskiriama pavojaus klasė ir pavojaus kategorija:

- odos dirginimas, 2 pavojaus kategorija,
- akių dirginimas, 2 pavojaus kategorija.

Ant jo etiketės privalo būti pavaizduotas simbolis: šauktukas. Jo piktograma pateikta 42 paveiksle.



42 pav. GHS klasifikacijos piktograma, simbolis: šauktukas

Taip pat pateikiamos pavojingumo frazės :

- H315 – dirgina odą,
- H319 – sukelia smarkų akių dirginimą,
- H335 – gali dirginti kvėpavimo takus,

bei atsargumo frazės, nurodančios pirmosios pagalbos teikimo procedūras, kurios sutampa ir su kitų produkto gamyboje naudojamų žaliavų pirmosios pagalbos nurodymais. Naudojant PVA, glicerolį, krakmolą ir melasa svarbu laikyti šių pirmosios pagalbos nurodymų:

- įkvėpus atlaisvinti veržiančius rūbus ir paguldyti asmenį į patogią padėtį. Pernešti nukentėjusį į gryną orą. Jei reikia atlikti dirbtinį kvėpavimą, jei kvėpuoti sunku, uždėti deguonies kaukę ir kviesti greitąją medicinos pagalbą.
- išsilydžiusiai medžiagai patekus ant odos nuplaukite ją muilu po tekančia vandens srove 15 – 20 min. Atsiradus pašaliniais simptomams, kreipkitės į gydymo įstaigą.
- patekus į akį nedelsiant nuplauti vandeniu. Saugiai išimti kontaktine linze jei tai yra įmanoma. Jei išlydyta medžiaga pateko į akis, praplauti dideliu vandens kiekiu bent 15 – 20 minučių ir nedelsdami kreipkitės į gydymo įstaigą.
- prarijus nedelsdami kreipkitės į gydymo įstaigą.

Parentkant priešgaisrines priemones svarbu tinkančias gamyboje svarbu atsižvelgti į kiekvienai žaliavai teikiamas rekomendacijas ir išrinkti universaliausias. Remiantis medžiagų saugos duomenų lapuose pateiktais duomenimis dangų gamyboje naudojamų žaliavų degimo metu gali išsiskirti anglies oksidai, kvėpavimo takus dirginančios dujos bei kiti toksiški garai. Užsidegus šioms žaliavoms jų gesinimui tinka naudoti vandens putų, angliarūgštės bei milteliniai gesintuvai. Tačiau atsižvelgiant į tai kad šiuolaikinė gamyba glaudžiai susijusi su elektros įrenginiais rekomenduojama naudoti universalius miltelinius gesintuvus, kurie tinka gesinti A (kietoms medžiagoms), B (degiams skysčiams ar tokioms medžiagoms, kurios degdamos skystėja), C (dujinėms medžiagoms) ir D (metalams) tipo gaisrams ir elektros įrenginiams. Taip pat gaisto atveju rekomenduotina naudoti

nacionalinio darbuotojų saugos ir sveikatos instituto (angl. National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH) patvirtintas arba lygiavertes kvėpavimo apsaugos priemonės. Kaip ir bet kokio gaisro atveju, ugniagesiai privalo dėvėti autonominius kvėpavimo aparatus, kuriems reikalingas slėgis, ir visą apsauginę įrangą.

Išvados

1. Atlikus literatūros duomenų apžvalgą apibendrintos lėtai veikiančių trašų tyrimų ir gamybos tendencijos.
2. Pagal literatūroje aprašytus mokslinių tyrimų duomenis ir atlikus suderinamumo tyrimus parinktos žaliavos (PVA, glicerolis, krakmolai ir melasa) tinkančios trašų tirpumui reguliuoti skirtoms dangoms gaminti.
3. Eksperimentiškai nustatyti dangų gavimui reikalingi žaliavų kiekiai (PVA, glicerolio, krakmolo, melasos) ir optimalios gamybos sąlygos.
4. Ištirtos skirtingos sudėties pagamintosios dangos, nustatyta kad:
 - Visos plėvelės yra stabilios, netirpios vandenyje ir karbamido bei MAP tirpaluose. Tirtos dangos tirpaluose brinksta, ir brinkimo laipsnis priklauso nuo tirpalo sudėties.
 - Dangų drėgmės sugertis priklauso nuo santykinės oro drėgmės, visų plėvelių dangos nesumažina bendro trašų higroskopiškumo.
 - Vykdamas plėvelių modifikacijas ir keičiant trašų padengimo jomis storį, galima reguliuoti jų pralaidumą.
 - Dangos, pagamintos tik iš PVA, arba modifikuotos tik gliceroliu, pasižymi prastu biologiniu skaidumu, o modifikuojant jas krakmolu ir melasa, gaunamos aplinkai draugiškos bioskaidžios dangos.
5. Pateiktos technologinės rekomendacijos ir principinė technologinė schema dengtųjų modifikuota danga trašų gamybai.

Literatūros sąrašas

1. OMARA, P., AULA, L., RAUN, W. R. Nitrogen Uptake Efficiency and Total Soil Nitrogen Accumulation in Long-Term Beef Manure and Inorganic Fertilizer Application. *International Journal of Agronomy*. 2019, pp. 1 – 6. ISSN 1687-8159.
2. MAŠAUSKAS, Vytas. *Aplinkosauga ir tręšimo planavimas*. [interaktyvus], 2009 [žiūrėta 2020-02-03]. Prieiga per :
http://zum.lrv.lt/uploads/zum/documents/files/LT_versija/Naujiena/Leidiniai/Projekto_%E2%80%99ELietuva_be_kaimo-Lietuva_be_ateities%E2%80%99C_leidiniu_elektronines_versijos/Aplinkosauga%20ir%20tr%C4%99%C5%A1imo%20planavimas.pdf
3. CHEN, S., YANG, M., BA, C., Y. S., JIANG, Y., ZOU, H., ZHANG, Y. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by biochar-based waterborne copolymers. *Science of the Total Environment*, 2018, 615, pp. 431 – 437. ISSN 0048-9697.
4. XIAODI, L., QIAN, L., XING, X., YUAN, S., QINYAN, Y., BAOVU, G. Characterization, swelling and slow-release properties of a new controlled release fertilizer based on wheat straw cellulose hydrogel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 60, pp. 564 – 572. ISSN 1876-1070.
5. SARKAR, K., SEN, K. Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe(III) uptake from soil medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(1), pp. 736 – 744. ISSN 2213-3437.
6. HANDOKO, S. A. D., NOVIARDI, R. R. Preliminary Synthesis of Slow Release Fertilizer Material by Using Obsidian Rock. *Materials Science and Engineering*, 2019, 541. doi:10.1088/1757-899X/541/1/012020
7. WEN, P., HAN, Y., WU, Z., HE, Y., YE, B., WANG, J. Rapid synthesis of a corn-cob-based semi-interpenetrating polymer network slow-release nitrogen fertilizer by microwave irradiation to control water and nutrient losses. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10(7), pp. 922 – 934. ISSN 1878-5352.
8. ZHANG, Y., YI, Z., WEI, L., KONG, L., WANG, L. Modified iron phosphate/polyvinyl alcohol composite film for controlled-release fertilisers. *RSC Advances*, 2018, 8(32), pp. 18146 – 18152. ISSN 2046-2069.
9. LIU, J., YANG, Y., GAO, B., LI, Y. C., XIE, J. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Productio*, 2019, 209, pp. 528 – 537. ISSN 0959-6526.
10. SARKAR, A., BISWAS, D. R., DATTA, S. C., ROY, T., MOHARANA, P. C., BISWAS, S. S., GHOSH, A. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an Inceptisol. *Soil & Tillage Research*, 2018, 180, pp. 48 – 62. ISSN 0167-1987.
11. TREINYTE, J., GRAZULEVICIENE, V., PALECKIENE, R., OSTRAUSKAITE, J., CESONIENE, L. Biodegradable Polymer Composites as Coating Materials for Granular

- Fertilizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(2), pp. 543 – 554. ISSN 1566-2543
12. KENAWY, R., AZAAM, M. M., EL-NSHAR, E. M. Sodium alginate-g-poly(acrylic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate)/montmorillonite superabsorbent composite: Preparation, swelling investigation and its application as a slow-release fertilizer. [interaktyvus] *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, [žiūrėta 2020-04-14]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.013>.
 13. STANLEY, N., MAHANTY, B. Preparation and characterization of biogenic CaCO₃-reinforced polyvinyl alcohol–alginate hydrogel as controlled-release urea formulation. [interaktyvus] *Polym. Bull.* 2020, vol. 77, 529–540 p. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02763-6>.
 14. SVIKLAS, Alfredas, M., Rasa, PALECKIENĖ R., ir Rasa, ŠLINKŠIENĖ. *Sudėtinės trąšos*. Vilnius, VPU, 2008. ISBN 978-995-20-315-5.
 15. ZHANJIUN, L., QINLEI, R., WEI, Z., GUOQING, L. Effects of inorganic and organic amendment on soil chemical properties, enzyme activities, microbial community and soil quality in yellow clayey soil, *PLoS ONE*, 2017, 12. E-ISSN: 1932-6203.
 16. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. UDK: 006 (474.5). 2001.
 17. RESEARCH AND MARKETS, Controlled-release Fertilizers Market by Type (Slow-release, Coated & Encapsulated, N-Stabilizers), End-Use (Agricultural & Non-agricultural), Mode of Application (Fertigation, Foliar, and Soil), and Region – Global Forecast to 2025 [žiūrėta 2020 – 03 – 22] prieiga per internetą: https://www.researchandmarkets.com/reports/5006129/controlled-release-fertilizers-market-by-type?utm_source=dynamic&utm_medium=CI&utm_code=7m3nwh&utm_campaign=1365905+-+Controlled-release+Fertilizers+Market+by+Type%2c+End-Use%2c+Mode+of+Application+and+Region+-+Global+Forecast+to+2025&utm_exec=jamu273cid.
 18. FU, J., WANG, C., CHEN, X., HUANG, Z., CHEN, D. Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used – a review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2018, 49(17), pp. 2219-2230. ISSN 0010-3624.
 19. YAMAMOTO, C. F., PEREIRA, E. I., MATTOSO, L. H.C., MATSUNAKA, T., RIBEIRO, C. Slow release fertilizers based on urea/urea–formaldehyde polymer nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287, pp. 390-397. ISSN 1385-8947.
 20. LIU, N., QU, P., HUANG, H., WEI, Z. (2019). Soybean protein hydrolysate-formaldehyde-urea block copolymer for controlled release fertilizer. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2019, 31(1), pp. 94-102. E-ISSN 2639-5940.
 21. SHARMA, S., PRASAD, R. Effect of rates of nitrogen and relative efficiency of sulphur-coated urea and nitrapyrin-treated urea in dry matter production and nitrogen uptake by rice. *Plant and Soil*, 1980, 55(3), pp. 389-396. ISSN 0032-079X.

22. HAMDALLAH, G., PRASAD, J., AL-HENDI, A. Crop response to sulfur-coated urea (SCU) and other N-carriers in sandy soils of Saudi Arabia. *Fertilizer research*, 1988, 15(1), pp. 47-54. ISSN: 0167-1731.
23. TRENKEL, M.E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA) France*, 2010.
24. FU, J., WANG, C., CHEN, X., HUANG, Z., CHEN, D. Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used – a review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2018, 49 (17), pp. 2219 – 2230. ISSN 0010-3624.
25. LIANG, D., ZHANG, Q., ZHANG, W., LIU, L., LIANG, H., QUIRINO, R. L., CHEN, J., LIU, M., LU, Q., ZHANG, C. Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210, pp. 1207 – 1215. ISSN: 0959-6526.
26. WANG, H., KOBKE, S., DITTERT, K. Use of urease and nitrification inhibitors to reduce gaseous nitrogen emissions from fertilizers containing ammonium nitrate and urea. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22. ISSN: 2351-9894.
27. STANLEY, N., MAHANTY, B. Preparation and characterization of biogenic CaCO₃-reinforced polyvinyl alcohol–alginate hydrogel as controlled-release urea formulation. *Polymer Bulletin*, 2019, [interaktyvus] [žiūrėta 2020 – 04 – 22] prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02763-6>.
28. AINI, A. K., HAMZAH, R., NORIMAN, N. Z., AL-RASHDI, A. A., JOHARI, I., RAZLAN, Z. M., SHAHRIMAN, A. B., ZUNAIDI, I., KHAIRUNIZAM, W. Slow Release Fertilizer from Treated Rice Straw/Urea Beads Coated With Natural Rubber: FTIR and UV-Vis Analysis. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 557. doi:10.1088/1757-899X/557/1/012068.
29. MARKET DYNAMICS, application of new slow and controlled-release fertilizers in China. 2019, [interaktyvus] [žiūrėta 2020 – 04 – 12] prieiga per internetą: <http://news.agropages.com/News/NewsDetail---32798.htm>
30. PAN, D., KONG, F., ZHANG, N., YING, R. Knowledge training and the change of fertilizer use intensity: Evidence from wheat farmers in China. *Journal of Environmental Management*, 2017, 197, pp. 130 – 139. ISSN 0301-4797.
31. WANG, Q., DONG, F., DAI, J., ZHANG, Q., JIANG, M., XIONG, Y. Recycled-Oil-Based Polyurethane Modified with Organic Silicone for Controllable Release of Coated Fertilizer. *Polymers*, 2019, 11(3). E-ISSN 2073-4360, doi: 10.3390/polym11030454.
32. QI, T., LU, S., ZHANG, S., BAI, X., CHEN, J., HUANG, M., LIU, M. Zein coated porous carboxymethyl starch fertilizer for iron promoting and phosphate sustainable release. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258. ISSN 0959-6526.
33. An introduction to Controlled Release Fertilizers. [žiūrėta 2020 – 04 – 12] prieiga per internetą: <https://icl-sf.com/global-en/article/an-introduction-to-controlled-release-fertilizers/>.

34. NAZ, M. Y., SULAIMAN, S. A. Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review. *Journal of Controlled Release*, 2016, 225, pp. 109 – 120. ISSN 0168-3659.
35. Controlled-Release Nitrogen Fertilizers (Crop Insights). 2016, [interaktyvus] [žiūrėta 2020 – 04 – 15] prieiga per internetą: <http://dramarnathgiri.blogspot.com/2016/01/controlled-release-nitrogen-fertilizers.html>.
36. CARNEY, F. New Developments in Sulfur Coating Technology. Agrium Advanced Technologies. Fertilizer Outlook and Technology Conference. Charleston, 2008.
37. ZHANG X., LIU Y., LU P., ZHANG M. Preparation and properties of hydrogel based on sawdust cellulose for environmentally friendly slow release fertilizers. *Green Processing and Synthesis*, 2020, 9 (1), pp. 139 – 152. E-ISSN 2191-9550.
38. MASRI, Z., WILHM, J., UNDERWOOD, C. C., BANCROFT, N. T., ECCLETON, J. Flavonol Polymer Technology for Encapsulation of Liquid Phosphorus Fertilizers for Enabling A Slow-Release Process in Soil to Extend Usability and Reduce Leaching. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, 50(7), pp. 795-810. doi: 10.1080/00103624.2019.1581796.
39. LUBKOWSKI, K., SMOROWSKA, A., SAWICKA, M., WROBLEWSKA, E., DZIENISZ, A., KOWALSKA, M., SADLOWSKI, M. Ethylcellulose as a coating material in controlled-release fertilizers. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2019, 21(1), pp. 52-58. ISSN 15098117.
40. SUN, E., LIAO, G., ZHANG, Q., QU, P., WU, G., XU, Y., YONG, C., HUANG, H. Green Preparation of Straw Fiber Reinforced Hydrolyzed Soy Protein Isolate/Urea/Formaldehyde Composites for Biocomposite Flower Pots Application. *Materials (Basel, Switzerland)*, 11(9). ISSN 1996-1944, doi: 10.3390/ma11091695.
41. MARTINEZ, L., CASTRO, G., L., BRIONES, J., HERNENDEZ D., M. Preparation of a Slow Release Biofertilizer From a Polymeric Urea-Formaldehyde Matrix (PUFM). *Phyton*, 2019, 88(4), pp. 459-470. ISSN 00319457, doi: 10.32604/phyton.2019.07719.
42. CHEN, Y., CHEM, Y. Thermo and pH-responsive methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose hydrogels containing K₂SO₄ for water retention and a controlled-release water-soluble fertilizer. *Science of the Total Environment*, 2019, 655, pp. 958-967. ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.264.
43. LU, H., ZHANG, M., LIU, Z., CHEN, Q. Water Polishing improved controlled-release characteristics and fertilizer efficiency of castor oil-based polyurethane coated diammonium phosphate. *Scientific Reports (Nature Publisher Group)*, 2020, 10(1). E-ISSN 2045-2322, doi: 10.1038/s41598-020-62611-w.
44. MA, X., CHEN, J., YANG, Y., SU, X., ZHANG, S., GAO, B., LI, Y.C. Siloxane and polyether dual modification improves hydrophobicity and interpenetrating polymer network of bio-polymer for coated fertilizers with enhanced slow release characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350, pp. 1125-1134. ISSN 1385-8947, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.061.
45. ZHANG, S., YANG, Y., GAO, B LI, Y. C., LIU, Z. Superhydrophobic controlled-release fertilizers coated with bio-based polymers with organosilicon and nano-silica modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37), pp. 19943-19953. doi: 10.1039/c7ta06014a

46. LIU, J., YANG, Y., GAO, B., LI, Y. C, XIE, J. Bio-based elastic polyurethane for controlled-release urea fertilizer: Fabrication, properties, swelling and nitrogen release characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 209, pp. 528-537. ISSN 0959-6526, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.263.
47. LIANG, D., ZHANG, Q., ZHANG, W., LIU, L., LIANG, H., QUIRINO, R. L., CHEN, J., LIU, M., LU, Q., ZHANG, C., Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 210, pp. 1207-1215. ISSN 0959-6526, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.047.
48. NAYAN, N. H. M., HAMZAH, M. S. A., TAHIR, A. A. M., RAJALI, A. A. A., MUSLIH, E. F., and MAZLAN, R. Development of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Hydrogel Loaded with Fertilizer Compound: Preparation, Properties and Effect on Seed Germination. *Journal of Science and Technology*, 2018, 10(4), pp. 21-27. doi: <https://10.30880/jst.2018.10.04.004>.
49. HAN, X., CHEN, S., HU, X. Controlled-release fertilizer encapsulated by starch/polyvinyl alcohol coating. *Desalination*, 2009, 240(1), 21-26. ISSN 0011-9164, doi: 10.1016/j.desal.2008.01.047.
50. ZHANG, L., ZHANG, G., LU, J., LIANG, H. Preparation and Characterization of Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Blend Film as a Potential Coating Material. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52(2),163-167. ISSN 0360-2559, doi: 10.1080/03602559.2012.734361.
51. NAYan, N. H. M., HAMZAH, M. S. A., MOHD, T. A. A. M., RAJALI, A. A. A., MUSLIH, E. F., MAZLAN, R. Development of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Hydrogel Loaded with Fertilizer Compound: Preparation, Properties and Effect on Seed Germination. *Journal of Science and Technology*, 2018, 10 (4) 21-27. doi: <https://10.30880/jst.2018.10.04.004>.
52. ZHAN, F., LIU, M., GUO, M., WU, L. Preparation of superabsorbent polymer with slow-release phosphate fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92(5), pp. 3417-3421. ISSN 0021-8995, doi: 10.1002/app.20361.
53. LIANG, R., LIU, M. Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006, 54(4), pp. 1392-8. ISSN 0021-8561.
54. QIAO, D., LIU, H., YU, L., BAO, X., SIMSON, G. P., PETINAKIS, E., CHEN, L. Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147, 146-154. ISSN 0144-8617, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.04.010.
55. WU, L., LIU, M., RUI L. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresource Technology*, 2008, 99(3), 547-554. ISSN 0960-8524, doi: 10.1016/j.biortech.2006.12.027.
56. CUI, Y., XIANG, Y., XU, Y., WEI, J., ZHANG, Z., LI, L., LI, J. Poly-acrylic acid grafted natural rubber for multi-coated slow release compound fertilizer: Preparation, properties and slow-

- release characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 146, 540-548. ISSN 0141-8130, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.051.
57. Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers. Official Journal: No 301-1. 2003 11 21.
58. TREINYTĖ, J., GRAŽULEVIČIENĖ, V., OSTRASKAITĖ, J. Biodegradable polymer composites with nitrogen- and phosphorus-containing waste materials as the fillers. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2014, 21(3), pp. 515-528. ISSN 1898-6196, doi: 10.2478/eces-2014-0038.
59. KLIMAKOVA, R., PALECKIENĖ, R. Starch-based biodegradable films for coating urea: preparation and properties Chemistry and chemical technology : international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, s / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. 2016, 239.
60. DABRAVALSKYTĖ, D., PALECKIENĖ, R. Coated compound fertilizers: production and properties // Chemistry and chemical technology : proceedings of the international conference, 25 April, 2014 / Kaunas University of Technology. Kaunas: Technologija, 2014. 166-169.
61. ŠČIUKIENĖ, A., PALECKIENĖ, R. Coating of fertilizer sticks // Chemistry and chemical technology 2017 : proceedings of the international conference, Kaunas : Kauno technologijos universitetas. 2017, 70.
62. BUIKA, G., GETAUTIS, V., MARTYNAITIS, V., RUTKAUSKAS, K. *Organinių junginių spektroskopija*. 2007, Vitae Litera, [interaktyvus] [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per: <https://www.ebooks.ktu.lt/einfo/351/organiniu-junginiu-spektroskopija/>
63. SARKAR, A., BISWAS, D. R., DATTA, S. C., ROY, T., MOHARANA, P. C., BISWAS, S. S. GHOSH, A. Polymer coated novel controlled release rock phosphate formulations for improving phosphorus use efficiency by wheat in an Inceptisol. *Soil & Tillage Research*, 2018, 180, pp. 48-62. ISSN 0167-1987, doi: 10.1016/j.still.2018.02.009.
64. ПЕРПИ Дж.Г. (1969). *Справочник инженера-химика. Том 1*. Ленинград, Издательство «Химия». Ленинградское отделение «Химия».
65. SAINTYCO. How Different Types of Spray Systems in Fluid Bed Equipment Work (Specific Functions & Applications). [interaktyvus] [žiūrėta 2020-05-15]. Prieiga per: <https://www.saintytec.com/spray-systems-in-fluid-bed-equipment/>.
66. CARRIE CARLSON. 5. Improving The Fertilizer Coating Process With A Coating Drum. [interaktyvus] [žiūrėta 2020 -05-15]. Prieiga per internetą: <http://fecoco.com/improving-the-fertilizer-coating-process-with-a-coating-drum/>

Priedai

1 priedas. Plėvelių tirpumo (brinkinimo) tyrimo duomenys

1 lentelė. 1 receptūros tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Eil. nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbciją, g	Po absorbcijos, g	Pokytis, g	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	10% (NH ₄) ₂ CO	0,031	0,158	0,127	4,1
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,030	0,033	0,003	0,1
3		H ₂ O	0,030	0,084	0,054	1,8
1	60	10% (NH ₄) ₂ CO	0,029	0,223	0,194	6,7
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,032	0,048	0,016	0,5
3		H ₂ O	0,031	0,118	0,087	2,8
1	90	10% (NH ₄) ₂ CO	0,031	0,245	0,214	6,9
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,032	0,118	0,086	2,7
3		H ₂ O	0,028	0,112	0,084	3,0
1	120	10% (NH ₄) ₂ CO	0,029	0,238	0,209	7,2
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,030	0,135	0,105	3,5
3		H ₂ O	0,031	0,127	0,096	3,1
1	150	10% (NH ₄) ₂ CO	0,031	0,282	0,251	8,1
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,031	0,152	0,121	3,9
3		H ₂ O	0,032	0,141	0,109	3,4
1	180	10% (NH ₄) ₂ CO	0,029	0,273	0,244	8,4
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,029	0,148	0,119	4,1
3		H ₂ O	0,030	0,138	0,108	3,6

2 lentelė. 2 receptūros tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Eil. nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbciją, g	Po absorbcijos, g	Pokytis, g	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	10% (NH ₄) ₂ CO	0,025	0,031	0,006	0,22
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,026	0,029	0,003	0,10
3		H ₂ O	0,026	0,034	0,008	0,30
1	60	10% (NH ₄) ₂ CO	0,025	0,040	0,015	0,58
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,023	0,029	0,006	0,25
3		H ₂ O	0,026	0,040	0,014	0,53
1	90	10% (NH ₄) ₂ CO	0,025	0,045	0,020	0,79
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,025	0,033	0,008	0,31
3		H ₂ O	0,024	0,045	0,021	0,87
1	120	10% (NH ₄) ₂ CO	0,026	0,060	0,034	1,30
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,025	0,039	0,014	0,54
3		H ₂ O	0,025	0,054	0,029	1,15
1	150	10% (NH ₄) ₂ CO	0,026	0,075	0,049	1,90
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,027	0,051	0,024	0,89
3		H ₂ O	0,025	0,065	0,040	1,58
1	180	10% (NH ₄) ₂ CO	0,025	0,078	0,053	2,10
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,027	0,054	0,027	1,00
3		H ₂ O	0,023	0,061	0,038	1,64

3 lentelē. 3 receptūros tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Eil. nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbciją, g	Po absorbcijos, g	Pokytis, g	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	10% (NH ₄) ₂ CO	0,022	0,059	0,037	1,68
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,024	0,028	0,004	0,15
3		H ₂ O	0,026	0,047	0,021	0,79
1	60	10% (NH ₄) ₂ CO	0,023	0,078	0,055	2,40
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,025	0,030	0,005	0,19
3		H ₂ O	0,024	0,044	0,020	0,82
1	90	10% (NH ₄) ₂ CO	0,023	0,082	0,059	2,55
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,025	0,032	0,007	0,26
3		H ₂ O	0,023	0,046	0,023	0,99
1	120	10% (NH ₄) ₂ CO	0,021	0,079	0,058	2,78
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,021	0,030	0,009	0,41
3		H ₂ O	0,024	0,049	0,025	1,04
1	150	10% (NH ₄) ₂ CO	0,023	0,087	0,064	2,79
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,025	0,037	0,012	0,49
3		H ₂ O	0,023	0,049	0,026	1,12
1	180	10% (NH ₄) ₂ CO	0,023	0,088	0,065	2,83
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,021	0,032	0,011	0,53
3		H ₂ O	0,025	0,055	0,030	1,20

4 lentelē. 4 receptūros tirpumo (brinkimo) tyrimo duomenys

Eil. nr.	Trukmė, min	Tirpalas	Prieš absorbciją, g	Po absorbcijos, g	Pokytis, g	Sugertas tirpalo kiekis, g/g
1	30	10% (NH ₄) ₂ CO	0,060	0,235	0,175	2,91
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,061	0,082	0,021	0,35
3		H ₂ O	0,063	0,139	0,076	1,21
1	60	10% (NH ₄) ₂ CO	0,065	0,312	0,247	3,80
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,063	0,102	0,039	0,62
3		H ₂ O	0,063	0,155	0,092	1,46
1	90	10% (NH ₄) ₂ CO	0,062	0,316	0,254	4,10
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,060	0,112	0,052	0,86
3		H ₂ O	0,060	0,161	0,101	1,69
1	120	10% (NH ₄) ₂ CO	0,061	0,337	0,276	4,52
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,063	0,137	0,074	1,18
3		H ₂ O	0,064	0,176	0,112	1,75
1	150	10% (NH ₄) ₂ CO	0,062	0,365	0,303	4,88
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,062	0,152	0,090	1,45
3		H ₂ O	0,061	0,192	0,131	2,15
1	180	10% (NH ₄) ₂ CO	0,062	0,373	0,311	5,01
2		10 % NH ₄ H ₂ PO ₄	0,060	0,155	0,095	1,59
3		H ₂ O	0,063	0,203	0,140	2,23

2 priedas. Plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė ≈ 95 %)

1 lentelė. 1 ir 2 receptūrų plėvelių ir granulių imitacijų sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė ≈ 95 %)

Paros	Granulės imitacija su 1 receptūros plėvele		1 receptūros plėvelė		Granulės imitacija su 2 receptūros plėvele		2 receptūros plėvelė	
	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %
0	3,296	0,00	0,251	0,00	0	0	0,410	3,390
1	3,410	3,46	0,285	13,55	9,76	0,88	0,450	3,420
2	3,580	8,62	0,293	16,73	14,15	2,95	0,468	3,490
3	3,670	11,35	0,294	17,13	14,63	6,49	0,470	3,610
4	3,810	15,59	0,300	19,52	16,10	15,34	0,476	3,910
5	3,990	21,06	0,312	24,30	17,07	17,70	0,480	3,990
6	4,120	25,00	0,316	25,90	17,56	21,24	0,482	4,110
7	4,140	25,61	0,317	26,29	17,80	22,12	0,483	4,140
8	4,160	26,21	0,318	26,69	17,80	22,71	0,483	4,160

2 lentelė. 3 ir 4 receptūrų plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė ≈ 95 %)

Paros	Granulės imitacija su 3 receptūros plėvele		3 receptūros plėvelė		Granulės imitacija su 4 receptūros plėvele		4 receptūros plėvelė		Karbamido	
	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %
0	3,320	0,00	0,421	0,00	3,296	0,00	0,467	0,00	3,010	0,00
1	3,480	4,82	0,429	1,90	3,410	3,46	0,470	0,64	3,100	2,99
2	3,540	6,63	0,458	8,79	3,600	9,22	0,491	5,14	3,240	7,64
3	3,630	9,34	0,471	11,88	3,690	11,95	0,503	7,71	3,400	12,96
4	3,790	14,16	0,486	15,44	3,850	16,81	0,522	11,78	3,520	16,94
5	3,990	20,18	0,495	17,58	3,980	20,75	0,546	16,92	3,590	19,27
6	4,120	24,10	0,521	23,75	4,070	23,48	0,562	20,34	3,700	22,92
7	4,200	26,51	0,524	24,47	4,090	24,09	0,569	21,84	3,720	23,59
8	4,210	26,81	0,527	25,18	4,100	24,39	0,574	22,91	3,750	24,58

3 priedas. Plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė ≈ 66 %)

1 lentelė. 1 ir 2 receptūrų plėvelių ir granulių imitacijų sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė ≈ 66 %)

Paros	Granulės imitacija su 1 receptūros plėvele		1 receptūros plėvelė		Granulės imitacija su 2 receptūros plėvele		2 receptūros plėvelė	
	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %
0	3,250	0,00	0,232	0,00	3,310	0,00	0,394	0,00
1	3,370	3,69	0,241	3,88	3,360	1,51	0,410	4,06
2	3,380	4,00	0,247	6,47	3,380	2,11	0,420	6,60
3	3,380	4,00	0,247	6,47	3,400	2,72	0,421	6,85
4	3,400	4,62	0,248	6,90	3,450	4,23	0,424	7,61
5	3,450	6,15	0,249	7,33	3,450	4,23	0,425	7,87
6	3,470	6,77	0,252	8,62	3,470	4,83	0,425	7,87
7	3,490	7,38	0,254	9,48	3,500	5,74	0,426	8,12
8	3,490	7,38	0,254	9,48	3,510	6,04	0,427	8,38

2 lentelė. 3 ir 4 receptūrų plėvelių, granulių imitacijų ir karbamido sorbcijos tyrimo duomenys (santykinė oro drėgmė $\approx 66\%$)

Paros	Granulės imitacija su 3 receptūros plėvele		3 receptūros plėvelė		Granulės imitacija su 4 receptūros plėvele		4 receptūros plėvelė		Karbamido	
	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %	Svoris, g	Absorbuotas drėgmės kiekis, %
0	3,280	0,00	0,424	0,00	3,310	0,00	0,473	0,00	3,000	0,00
1	3,320	1,22	0,433	2,12	3,360	1,51	0,487	2,96	3,000	0,00
2	3,370	2,74	0,438	3,30	3,370	1,81	0,489	3,38	3,000	0,00
3	3,400	3,66	0,446	5,19	3,380	2,11	0,493	4,23	3,020	0,67
4	3,410	3,96	0,450	6,13	3,410	3,02	0,499	5,50	3,050	1,67
5	3,440	4,88	0,451	6,37	3,450	4,23	0,502	6,13	3,080	2,67
6	3,470	5,79	0,456	7,55	3,460	4,53	0,509	7,61	3,090	3,00
7	3,500	6,71	0,457	7,78	3,470	4,83	0,511	8,03	3,100	3,33
8	3,500	6,71	0,459	8,25	3,470	4,83	0,512	8,25	3,100	3,33

4 priedas. Plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys

7 lentelė. 1 receptūros plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys

0,09 mm			0,11 mm			0,20 mm		
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %
0	1,333	0	0	1,333	0	0	1,333	0
5	1,333	0	5	1,333	0	5	1,333	0
10	1,333	0	10	1,333	0	10	1,333	0
15	1,333	0	15	1,333	0	15	1,333	0
20	1,333	0	20	1,333	0	20	1,333	0
25	1,333	0	25	1,333	0	25	1,333	0
30	1,333	0	30	1,333	0	30	1,333	0
35	1,333	0	35	1,333	0	35	1,333	0
40	1,333	0	40	1,333	0	40	1,333	0
45	1,333	0	45	1,333	0	45	1,333	0
50	1,334	0,5	50	1,333	0	50	1,333	0
55	1,335	1	55	1,333	0	55	1,333	0
60	1,338	3	60	1,333	0	60	1,333	0
65	1,340	4,5	65	1,333	0	65	1,333	0
70	1,343	6,6	70	1,334	0,5	70	1,333	0
75	1,343	6,6	75	1,337	2,6	75	1,333	0
			80	1,338	3	80	1,333	0
			85	1,340	4,5	85	1,333	0
			90	1,343	6,6	90	1,333	0
			95	1,343	6,6	95	1,334	0,5
						100	1,335	1
						105	1,337	2,6
						110	1,339	4
						115	1,341	5
						120	1,343	6,6
						125	1,343	6,6

2 lentelė. 2 receptūros plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys

0,09 mm			0,11 mm			0,20 mm		
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %
0	1,333	0	0	1,333	0	0	1,333	0
5	1,333	0	5	1,333	0	5	1,333	0
10	1,333	0	10	1,333	0	10	1,333	0
15	1,334	0,5	15	1,333	0	15	1,333	0

0,09 mm			0,11 mm			0,20 mm		
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %
20	1,3345	0,7	20	1,333	0	20	1,333	0
25	1,335	1	25	1,333	0	25	1,333	0
30	1,3365	2	30	1,333	0	30	1,333	0
35	1,338	3	35	1,333	0	35	1,333	0
40	1,340	4,5	40	1,334	0,5	40	1,333	0
45	1,3415	5,4	45	1,335	1	45	1,333	0
50	1,343	6,6	50	1,3357	1,7	50	1,333	0
55	1,343	6,6	55	1,3359	1,9	55	1,333	0
			60	1,338	3	60	1,333	0
			65	1,339	4	65	1,334	0,5
			70	1,341	5	70	1,335	1
			75	1,343	6,6	75	1,3357	1,6
			80	1,343	6,6	80	1,3368	2,1
						85	1,3376	2,7
						90	1,338	3
						95	1,3384	3,4
						100	1,339	4
						105	1,341	5
						110	1,343	6,6
						115	1,343	6,6

3 lentelė. 3 receptūros plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys

0,09 mm			0,11 mm		
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %
0	1,333	0	0	1,333	0
2	1,333	0	2	1,333	0
4	1,333	0	4	1,333	0
6	1,333	0	6	1,333	0
8	1,333	0	8	1,333	0
10	1,333	0	10	1,333	0
12	1,333	0	12	1,333	0
14	1,333	0	14	1,333	0
16	1,333	0	16	1,333	0
18	1,333	0	18	1,333	0

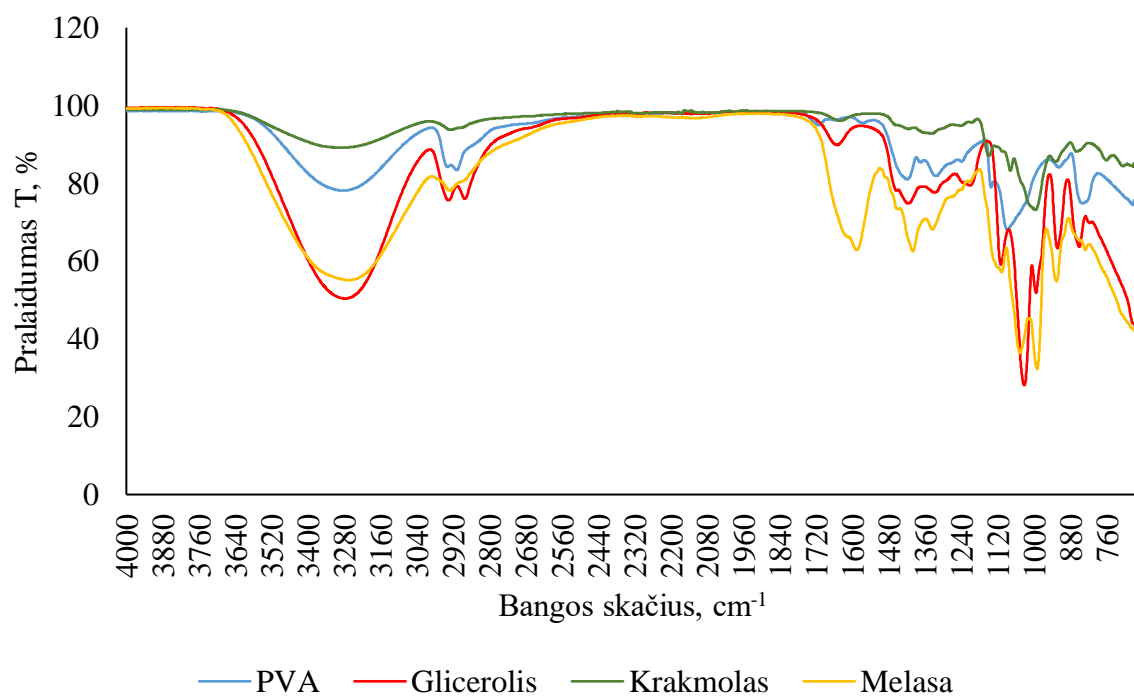
0,09 mm			0,11 mm		
Trukmē, val	Lūžio rodiklis	Koncentr- acija, %	Trukmē, val	Lūžio rodiklis	Koncentr- acija, %
20	1,333	0	20	1,333	0
22	1,333	0	22	1,333	0
24	1,334	0,5	24	1,333	0
26	1,334	0,5	26	1,333	0
28	1,335	1	28	1,333	0
30	1,3365	2	30	1,333	0
32	1,338	3	32	1,333	0
34	1,3385	3,5	34	1,333	0
36	1,339	4	36	1,333	0
38	1,3395	4,3	38	1,333	0
40	1,340	4,5	40	1,333	0
42	1,3408	4,8	42	1,333	0
44	1,341	5	44	1,333	0
46	1,342	6	46	1,333	0
48	1,343	6,6	48	1,333	0
			50	1,333	0
			52	1,334	0,5
			54	1,334	0,5
			56	1,335	1
			58	1,337	2,6
			60	1,338	3
			62	1,339	4
			64	1,340	4,5
			66	1,341	5
			68	1,341	5
			70	1,342	6
			72	1,343	6,6

4 lentelė. 4 receptūros plėvelių įtakos karbamido tirpimo greičiui tyrimo duomenys

0,09 mm			0,11 mm			0,20 mm		
Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %	Trukmė, min	Lūžio rodiklis	Koncentracija, %
0	1,333	0	0	1,333	0	0	1,333	0
5	1,333	0	5	1,333	0	5	1,333	0
10	1,333	0	10	1,333	0	10	1,333	0
15	1,333	0	15	1,333	0	15	1,333	0
20	1,333	0	20	1,333	0	20	1,333	0
25	1,333	0	25	1,333	0	25	1,333	0
30	1,333	0	30	1,333	0	30	1,333	0
35	1,334	0,5	35	1,333	0	35	1,333	0
40	1,335	1	40	1,333	0	40	1,333	0
45	1,3352	1,2	45	1,333	0	45	1,333	0
50	1,3356	1,5	50	1,333	0	50	1,333	0
55	1,3357	1,7	55	1,333	0	55	1,333	0
60	1,3358	1,8	60	1,333	0	60	1,333	0
65	1,3359	1,9	65	1,333	0	65	1,333	0
70	1,3366	2,3	70	1,333	0	70	1,333	0
75	1,3372	2,5	75	1,333	0	75	1,333	0
80	1,3376	2,9	80	1,334	0,5	80	1,333	0
85	1,3382	3,3	85	1,3345	0,7	85	1,333	0
90	1,3388	3,6	90	1,335	1	90	1,333	0
95	1,339	4	95	1,3354	1,3	95	1,333	0
100	1,3398	4,3	100	1,3359	1,9	100	1,333	0
105	1,3403	4,7	105	1,3365	2	105	1,333	0
110	1,341	5	110	1,3369	2,2	110	1,334	0,5
115	1,3412	5,2	115	1,3374	2,6	115	1,3345	0,7
120	1,3416	5,6	120	1,3378	2,8	120	1,335	1
125	1,3418	5,8	125	1,338	3	125	1,3352	1,2
130	1,342	6	130	1,3382	3,3	130	1,3354	1,3
135	1,3428	6,3	135	1,3386	3,5	135	1,3356	1,5
140	1,343	6,6	140	1,3392	3,7	140	1,3359	1,9
145	1,343	6,6	145	1,3388	3,9	145	1,3368	2,1
			150	1,339	4	150	1,3372	2,5
			155	1,3397	4,2	155	1,3376	2,9
			160	1,340	4,5	160	1,338	3
			165	1,341	5	165	1,3382	3,3
			170	1,3413	5,3	170	1,3386	3,5
			175	1,3418	5,8	175	1,339	4

0,11 mm			0,20 mm		
Trukmē, min	Lūžio rodiklis	Trukmē, min	Lūžio rodiklis	Trukmē, min	Lūžio rodiklis
180	1,3422	6,1	180	1,3405	4,6
185	1,3428	6,3	185	1,3408	4,8
190	1,343	6,6	190	1,341	5
195	1,343	6,6	195	1,3415	5,5
			200	1,342	6
			205	1,3429	6,4
			210	1,343	6,6
			215	1,343	6,6

5 priedas. Dangų gamybai naudotų žaliavų IR spektrai



1 pav. Dangų gamybai naudotų žaliavų IR spektrai