

Ispitivanje polimernih ovojnica za kontrolirano otpuštanje aktivne tvari

Lukanović, Igor

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:666896>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Igor Lukanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Igor Lukanović

**ISPITIVANJE POLIMERNIH OVOJNICA ZA KONTROLIRANO
OTPUŠTANJE AKTIVNE TVARI**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitne komisije:

prof. dr. sc. Elvira Vidović

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

doc. dr. sc. Jozefina Katić

Zagreb, rujan 2019.

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Elviri Vidović na stručnom vođenju, korisnim savjetima i uputama te konstruktivnim diskusijama tijekom izrade ovog rada.

Velika zahvala mag. ing. cheming. Roku Blažicu na savjetima, objašnjenjima i stručnom vodstvu prilikom provedbe eksperimentalnog dijela te na velikoj pomoći pruženoj tijekom pisanja ovog rada.

Najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima na neizmjernoj podršci i razumijevanju tokom čitavog mog školovanja.

Ovaj rad posvećujem svojoj majci...

SAŽETAK

Mineralna gnojiva osiguravaju hranjive tvari usjevima i pospješuju njihov rast te istovremeno igraju važnu ulogu u reguliranju pH i plodnosti tla. No, nekontrolirana uporaba mineralnih gnojiva može dovesti do neželjenih efekata kod biljaka. Zbog toga, posljednjih desetljeća sve se više pridaje važnost proizvodnji i uporabi gnojiva sa sporim ili kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari što predstavlja poboljšanje u gospodarenju hranjivim tvarima za biljke. Upotreba takvog gnojiva predstavlja povećan agronomski učinak, bolji prinos, poboljšanu kvalitetu i izgled usjeva te u konačnici uštedu radne snage. Asimilacija fosfora u biljkama je prilično niska, što predstavlja ozbiljan problem za rast usjeva, budući da fosfor ima najvažniju ulogu u korijenskom sustavu. Ovakav problem moguće je riješiti korištenjem gnojiva sa sporim ili kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari koje se može pripremiti oblaganjem granula različitim polimernim materijalima koji smanjuju njihovu brzinu otapanja. Celulozni acetat (CA) se pokazao kao privlačan polimerni materijal za oblaganje gnojiva zbog svoje biorazgradljivosti, netoksičnosti i niske cijene.

U ovom radu, komercijalno granulirano gnojivo NPK 15-15-15 (Petrokemija d.d.) obloženo je različitim sustavima polimera u rotacijskom bubnju. Debljina polimernog sloja analizirana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok je profil otpuštanja fosfora analiziran UV-Vis spektroskopijom. Ustanovljeno je da povećanjem broja ciklusa oblaganja raste debljina polimernog filma. Najdeblji sloj polimernog filma, koji je iznosio oko 200 μm nakon 20 ciklusa oblaganja, dobiven je korištenjem sustava CA/PMMA 50/50. Također, povećanjem debljine polimernog filma, produžuje se oslobađanje fosfora iz obloženih granula gnojiva, a najsporije otpuštanje pokazao je sustav CA/PLA 50/50, iz kojeg je za 120 minuta otpuštanja oslobođeno 36,9 %, dok je iz neobloženih granula u istom vremenu oslobođeno 98,4 % fosfora.

Ključne riječi: mineralno gnojiva, gnojivo s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, polimeri, celulozni acetat, fosfor

ABSTRACT

Mineral fertilizers provide nutrients to crops and promote their growth, and at the same time they play an important role in regulating the pH and fertility of soil. However, the uncontrolled use of mineral fertilizers can cause side effects in plants. Therefore, in recent decades, the importance of producing and using fertilizers with slow or controlled release has become widely recognized as an efficient way of the nutrient management in plants. The use of such a fertilizer represents improved agrotechnical measures, better yield, improved appearance and quality of the crop, as well as savings in labor. Assimilation of phosphorus in plants is quite low, which presents a serious problem for crop growth, since phosphorus plays the most important role in the root system. This problem can be solved by use of slow or controlled release fertilizers which can be prepared by coating the granules with various polymeric materials that reduce their dissolution rate. Cellulose acetate (CA) has proven to be one of the most attractive polymeric materials for fertilizer coating due to its biodegradability, non-toxicity and low cost.

In this work, commercial granular fertilizer NPK15-15-15 (Petrokemija Plc.) is coated with different mixtures of polymer in a rotary drum. The thickness of the polymer layer was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), while the phosphorus release profile was analyzed by UV-Vis spectroscopy. It has been found that by increasing the number of coating cycle, the thickness of the polymer film increases. The thickest layer of polymer film, which was around 200 μm after 20 cycles of deposition, was obtained using the CA/PMMA 50/50 polymer mixture. Also, by increasing the thickness of the polymer film, the release of phosphorus from the coated fertilizer granules was prolonged, and the slowest release was notified in the CA /PLA 50/50 system, where 36.9 % phosphorus was released during 120 minutes, while the uncoated granules displayed 98.4 % phosphorus release during the same time.

Keywords: mineral fertilizers, controlled release fertilizer, polymers, cellulose acetate, phosphorus

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Mineralna gnojiva.....	3
2.1.1. Primjena i svojstva mineralnih gnojiva	4
2.1.2. Podjela mineralnih gnojiva.....	5
2.2. Kompletna gnojiva – NPK gnojivo	6
2.3. Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari.....	6
2.3.1. Svojstva gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari	7
2.3.2. Mehanizam djelovanja gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari.....	8
2.3.3. Materijali za oblaganje gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari - celulozni acetat	10
2.4. Fosfor u biljkama, tlu i gnojivu	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
3.1. Materijali:	13
3.1.1. Razdvajanje granula gnojiva u pojedine veličinske razrede	14
3.1.2. Priprava otopine celuloznog acetata	15
3.1.3. Oblaganje granula.....	15
3.2. Metode karakterizacije	16
3.2.1. UV/Vis spektroskopija.....	16
3.2.2. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)	19
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. Odabir veličinskog razreda gnojiva.....	22
4.2. Odabir najpovoljnije koncentracije polimera za oblaganje granula gnojiva.....	23
4.3. Karakterizacija obloženih granula gnojiva.....	25
4.4. Određivanje profila otpuštanja	31
5. ZAKLJUČAK	45
6. POPIS KRATICA I SIMBOLA.....	46
7. ŽIVOTOPIS.....	47
8. LITERATURA.....	48

1. UVOD

Rast stanovništva u svijetu značajno je povećao potražnju hrane. Kako bi se zadovoljile trenutne potrebe opskrbe hranom, potrebno je veliko područje plodne zemlje kako bi i usjevi bili izdašniji. Međutim, čimbenici kao što su industrijalizacija, degradacija tla i urbanizacija značajno su smanjili površine poljoprivrednih zemljišta. Kvaliteta prinosa hrane uveliko ovisi o kakvoći poljoprivrednog zemljišta. Većina zemljišta ne sadrže hranjive tvari u količinama, a koje su neophodne za normalan rast i razvoj biljaka. Kod takvih zemljišta, ključna je gnojidba. Gnojiva i voda važni su faktori o kojima ovisi poljoprivredna proizvodnja, pa je vrlo važno poboljšati korištenje vodenih resursa i hranjivih sastojaka [1, 2]. Po analogiji s ljudskim, odnosno životinjskim metabolizmom, gnojiva možemo smatrati multivitaminskim dodatkom biljnoj hrani [3]. Tvorac mineralnih gnojiva Justus von Liebig svojevremeno je rekao da kod biljne proizvodnje treba imati na umu sljedeće: “Ono što je izneseno iz tla, u njega mora biti u potpunosti vraćeno.” Mineralna gnojiva u svojoj strukturi sadrže hranjive sastojke (biogene elemente) u obliku anorganskih soli, a koji su neophodni za rast biljaka. Dušik (N), fosfor (P) i kalij (K) su najvažniji biogeni elementi gnojiva, pa se nazivaju elementima ishrane. Mineralna gnojiva koja sadrže sva tri elementa ishrane nazivaju se kompletna ili trojna gnojiva. Premda uporaba mineralnih gnojiva značajno poboljšava kakvoću i količinu hrane, njihova dugotrajna i nekontrolirana primjena često izaziva ekološke probleme (onečišćenje tla, voda i zraka) te se povezuje s pogoršanjem strukture tla, reduciranjem mikroflore, onečišćavanjem voda, kao ljudske i stočne hrane [4]. Primjenom uobičajenih konvencionalnih gnojiva gubi se oko 40–70 % dušika, 80–90 % fosfora, i 50–70 % kalija, te ih biljke ne mogu apsorbirati. Ovakve pojave uzrokuju ne samo velike ekonomske gubitke već i vrlo ozbiljno onečišćenje okoliša [2]. Fosfor je ključna hranjiva tvar za rast biljaka, a izuzetno je važan na početku vegetacije biljaka. Njegov nedostatak vidljiv je na listovima koji počinju poprimati tamnozelenu boju, često uz crvenkastu nijansu. Veći nedostaci fosfora uzrokuju abiotski stres koji ograničava produktivnost usjeva. S druge strane, suvišak fosfora, može dovesti do skraćivanja vegetacije i starenja biljaka. Da bi se riješili ovi problemi, jedna od obećavajućih strategija je proizvodnja i primjena gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari. Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari dizajnirani su tako da hranjive sastojke, neophodne za rast biljaka, oslobađaju postepeno, po mogućnosti sinkronizirano sa sekvencijalnim potrebama biljaka za istima. Primjenom ovakvih gnojiva smanjuje se potreba za većim količinama gnojiva uz zadržavanje istih kvaliteta prinosa.

Jednostavni su za upotrebu, a s ekološkog stajališta prihvatljivi za okolinu. Oslobođanje hranjivih sastojaka, tj. aktivne tvari iz gnojiva odvija se difuzijskim mehanizmom. Čimbenici koji utječu na oslobođanje hranjivih sastojaka su sadržaj vlage i temperatura tla. Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari uglavnom se proizvode oblaganjem uobičajenih mineralnih gnojiva različitim anorganskim i organskim materijalima, najčešće polimerima. Najvažniji dio ovakvih gnojiva je sam film/ovojnica. Njegova debljina utječe na izravnu dostupnost hranjivih tvari u biljkama, kao i na ispiranje tijekom sezone rasta. Važna je i vrsta filma, bilo da se radi o prevlaci od smole, anorganskoj prevlaci ili polimernom filmu. Celulozni acetat (CA) je najuobičajeniji membranski materijal koji je zbog svoje biorazgradljivosti, netoksičnosti i niske cijene postao izuzetno privlačan kao sustav za oblaganje granuliranih gnojiva [5]. Jednostavan je za upotrebu, a topljiv je u većini uobičajenih organskih otapala, stoga nalazi čestu primjenu kao materijal za premaze [6].

2. OPĆI DIO

2.1. Mineralna gnojiva

Gnojiva su sve tvari anorganskog ili organskog podrijetla koje se dodaju biljkama posredno ili izravno (folijarno) s ciljem opskrbljivanja biljke neophodnim hranjivim tvarima. Gnojiva su većinom proizvedena ili sintetizirana umjetnim putem. U literaturi se nastoji izbjegavati naziv ‘umjetna’, pa se ova gnojiva još nazivaju i mineralna [7]. Naime, biljkama je za rast i razvoj potrebno 17 biogenih (neophodnih) elemenata, koje se često nazivaju biljna hraniva. Potreba za različitim biogenim elementima nije jednaka, pa neke od njih biljke trebaju u znatnoj većoj količini nego ostale. Ugljik i kisik su biljkama potrebni u najvećoj količini, a apsorbiraju ih preko listova iz ugljikovog dioksida u procesu fotosinteze. Vodik dobivaju iz vode, a preostalih 14 biogenih elemenata biljke uglavnom usvajaju u mineralnom obliku iz tla. Prva tri mineralna elementa su dušik (N), fosfor (P) i kalij (K), a nazivamo ih primarnim elementima ishrane. Njih biljke trebaju u znatno većoj količini, a budući da ih u tlu nema dovoljno za visok i kvalitetan prinos u obliku koje biljke mogu lako usvajati, obavezno se dodaju gnojivom. Sekundarna hraniva (sumpor, kalcij i magnezij) potrebni su u manjim količinama za normalan rast biljke. U još manjim količinama potrebna su mikrohraniva, u koje se ubrajaju: bor, klor, bakar, željezo, mangan, molibden, nikal i cink [5].

Mineralna gnojiva su jedan od najvažnijih proizvoda petrokemijske industrije. Sastavljena su od mineralnih tvari i sadrže hranjive elemente u anorganskom obliku, različite razgradivosti i nejednake dostupnosti biljkama. U sastav mineralnih gnojiva ne ulaze organske tvari.

Proizvode se uporabom prirodnih mineralnih sirovina, kao što su prirodni plin, atmosferski dušik i kisik, različite stijene, kalijev klorid, itd. Iz ovih sirovina se odgovarajućim tehnološkim postupcima dobivaju mineralna gnojiva, tako da se biljna hraniva iz teško pristupačnih i nepristupačnih oblika kakvi su u prirodi, prevode u biljkama pristupačne oblike, visoke koncentracije hraniva. Ti se oblici hraniva ne razlikuju od onih koje biljke usvajaju iz prirode ili od pristupačnih biljnih hraniva iz tla i organskih gnojiva te ih biljke potpuno jednako usvajaju.

Mineralna gnojiva omogućuju bolji rast i razvoj biljaka. Njihovom primjenom biljka raste, pri čemu se povećava asimilacijska površina što omogućava veće korištenje sunčeve energije. Povećanjem asimilacije oslobađaju se veće količine kisika, a vežu se veće količine

ugljkovog dioksida iz atmosfere i time smanjuju efekt staklenika, što je s ekološkog aspekta vrlo pozitivno.

Samo nepravilna primjena mineralnih gnojiva može eventualno uzrokovati onečišćenja okoliša. Zadatak čovjeka je sačuvati tlo od onečišćenja i proizvesti zdravstveno ispravnu hranu [8].

2.1.1. Primjena i svojstva mineralnih gnojiva

Mineralna gnojiva mogu biti u različitim oblicima i svako ima svoje prednosti, ali i mane. Bez obzira na oblik korištenog gnojiva, važno je slijediti tehnološke upute primjene za pojedine biljne vrste i način njihova uzgoja. Osnovna svojstva mineralnih gnojiva su:

- sadržaj aktivne tvari
- formulacija gnojiva
- omjer hraniva
- kemijski oblik hraniva
- kemijska stabilnost
- vrsta i ujednačenost čestica gnojiva.

Mineralna gnojiva su lako dostupna i najčešće se koriste u praksi. Dolaze u različitim formulacijama, te su zbog toga prilagođena za sve biljne vrste i namjene u bilo kojem periodu godine. Brzodjelujuća su, budući da se hraniva nalaze u mineralnom obliku te je njihov učinak vidljiv brzo, već u vremenu od 1 - 2 tjedna. Relativno su jeftina, a zbog granulacije lako i jednostavno se primjenjuju. Mineralna gnojiva mogu biti u obliku granula, peleta, tekućina, tableta, s omotačima za sporo otpuštanje aktivne tvari, itd.

Najkomercijalnija su granulirana mineralna gnojiva jer se manje sljepljuju, sipka su pa ne dolazi do prašenja prilikom njihove primjene, imaju manju dodirnu površinu s česticama tla pa se postupno otapaju, što predstavlja značajan izvor hraniva za biljke.

Suviše gnojiva, kao i premalo, nije dobro za biljke. Naime, velika količina gnojiva često sadrži puno više hraniva od količine potrebne biljkama, ali i njihove mogućnosti usvajanja. Također, jedan dio suvišnih hraniva (tzv. luksuzna ishrana), prijeći će u manje raspoložive oblike, a suvišak usvojenih hraniva može produžiti ili skratiti vegetaciju i izazvati oštećenja korijena i lišća, što rezultira nižim prinosom, loše kakvoće. Pri nepravilnoj uporabi (neadekvatna količina,

vrijeme i mjesto primjene gnojiva) mineralna gnojiva mogu značajno smanjiti plodnost tla, mijenjajući njegovu pH vrijednost. Ispiranjem tla s prekomjernom količinom gnojiva, mineralna gnojiva mogu dospjeti u vodotokove, što predstavlja opasnost za životinjski i ljudski život [9].

2.1.2. Podjela mineralnih gnojiva

Mineralna gnojiva mogu se podijeliti na više načina, a najčešće su podjele prema sastavu ili prema načinu proizvodnje, agregatnom stanju i prema funkciji.

Prema funkciji, mineralna gnojiva dijele se na:

- **Neposredna ili prava mineralna gnojiva** – gnojiva koja se vrlo brzo hidroliziraju u tlu do oblika u kojem ga biljke usvajaju
- **Posredna gnojiva** – sadrže biogene elemente ali u obliku koji biljkama nije odmah raspoloživ za usvajanje (npr. gips)
- **Kompletna gnojiva ili potpuna gnojiva** - gnojiva koja u svom sastavu sadrže sve bitne elemente potrebne za rast i razvoj biljaka (npr. NPK gnojivo)
- **Nepotpuna gnojiva** - gnojiva koja u svom sastavu imaju jedan (N ili P ili K) ili dva primarna elementa (N i P ili N i K ili P i K)
- **Miješana gnojiva** - dobivaju se fizičkim miješanjem pojedinačnih gnojiva u odgovarajućim količinama

Prema sastavu, mineralna gnojiva dijele se na:

- **Pojedinačna mineralna gnojiva** sadrže samo jedan neophodan element
- **Miješana mineralna gnojiva** su smjesa pojedinačnih gnojiva
- **Kompleksna mineralna gnojiva** sadrže više hranjivih elemenata u nekoliko oblika.

Prema agregatnom stanju, mineralna gnojiva dijele se na:

- **Kruta mineralna gnojiva** koja mogu biti praškasta, kristalna i granulirana.
- **Tekuća mineralna gnojiva** koja mogu biti prave otopine ili suspenzije (npr. UAN)
- **Plinovita mineralna gnojiva** (npr. bezvodni ili anhidrirani amonijak) [5].

2.2. Kompletna gnojiva – NPK gnojivo

Kompletna ili potpuna gnojiva, a često ih nazivaju i trojna, kompleksna ili NPK gnojiva, pružaju sve bitne nutrijente za rast i razvoj biljaka te stoga dodatna gnojiva nisu potrebna.

Kompletna gnojiva sadrže sva tri glavna elementa ishrane, a omjer koncentracije dušika, fosfora i kalija naziva se formulacija NPK gnojiva. Formulacija gnojiva predstavlja prikaz masenih postotnih udjela svih hraniva u gnojivu, što se prvenstveno odnosi na glavna hraniva, tj. primarne elemente ishrane. Npr. NPK 15-15-15 (slika 1), što označava da gnojivo sadrži 15 mas. % dušika, 15 mas. % fosfora (izraženog kao P_2O_5) i 15 mas. % kalija (izraženog kao K_2O), odnosno ukupna masena koncentracija aktivne tvari je 45 %. NPK gnojivo najčešće je granulirano, promjera granula cca 2 - 5 mm [5].

Takvo kompletno, trojno gnojivo, NPK 15-15-15 korišteno je u ovom radu.



Slika 1. Kompletno NPK 15-15-15 gnojivo [10]

2.3. Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari

Glavni nedostatak konvencionalnih gnojiva je njihovo brzo otapanje u tlu u odnosu mogućnost njihove apsorpcije od strane biljaka. Ispiranje hranjivih sastojaka u tlima s niskom sposobnošću zadržavanja hranjivih sastojaka, uzrokuje niske prinose usjeva i onečišćenje podzemne vode.

Kako bi se poboljšala učinkovitost mineralnih gnojiva i smanjio gubitak hranjivih sastojaka, posljednjih par desetljeća mnoga istraživanja su usmjerene na razvoj gnojiva s usporenim otpuštanjem (engl. *SRF – Slow release fertilizers*) i gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne

tvori (engl. *CRF - Controlled release fertilizers*). CRF i SRF uglavnom se smatraju analognim, međutim Trenkel [11] i Shaviv [12] definirali su razlike među njima. U slučaju SRF-a, mehanizam otpuštanja hranjivih sastojaka je gotovo nepredvidiv i podložan je promjenama u tlu, vrsti tla i klimatskim uvjetima. Suprotno tome, primjenom CRF-a može se u granicama predvidjeti količina i vrijeme otpuštanja hranjivih sastojaka

Udruženje američkih službenika za kontrolu biljne hrane (AAPFCO) je definiralo gnojiva s usporenim ili kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari kao: *Gnojiva koja sadrže biljnu hranjivu tvar u obliku koji odgađa njenu dostupnost za unos i apsorpciju u biljkama nakon primjene gnojiva, ili koji produžuje njenu dostupnost biljkama znatno duže od komercijalnih „brzo dostupno hranjivih gnojiva“ poput amonijevog nitrata ili uree, amonijevog fosfata ili kalijevog klorida.*

Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari su gnojiva dizajnirana s ciljem kontroliranog oslobađanja aktivnih hranjivih sastojaka, produže trajanje otpuštanja te manipuliraju brzinom oslobađanja, po mogućnosti koja je kompatibilna s metaboličkim potrebama biljaka. Dugoročno postupno otpuštanje hranjivih sastojaka iz CRF-a pokazalo se kao obećavajuće rješenje za suočavanje s trenutnim izazovima u poljoprivrednom sektoru. Uporaba takvih gnojiva predstavlja učinkovitije gospodarenje hranjivim tvarima u biljkama, čime se smanjuje potencijalne ekološke prijetnje, uz zadržavanje visokog kvaliteta usjeva [11].

2.3.1. Svojstva gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari

Posljednjih godina sve se više pridaje važnost proizvodnji i korištenju gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari. Jedan od načina proizvodnje takvih gnojiva je sinteza kemijskih spojeva koji predstavljaju hranjive sastojke u gnojivu, a koji se u tlu sporo otpuštaju. No, češće se komercijalna gnojiva oblažu različitim organskim ili anorganskim materijalima koji služe kao polupropusna membrana za hranjive sastojke [14].

Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari pokazuju brojne prednosti, ali i mane u odnosu na konvencionalna gnojiva. Osim racionalnijeg oslobađanja hranjivih sastojaka, u skladu s potrebama biljaka, samim korištenjem takvih gnojiva, smanjena je upotreba gnojiva za 20 - 30

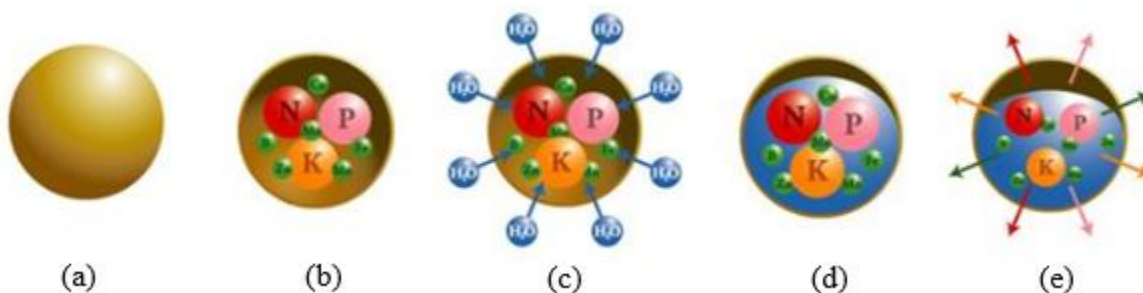
%, uz zadržavanje istih prinosa usjeva. Nadalje, jednostavni su za upotrebu jer neovisno o vremenskim uvjetima, uzgajivač zna da će biljka dobiti sve potrebne hranjive sastojke samo jednom primjenom, za razliku od gnojiva topivih u vodi koji se moraju dodavati u tlo više puta. Radna snaga uvijek predstavlja brigu za uzgajivače. No, korištenjem CRF-a smanjeni su troškovi rada postrojenja, budući da nema potrebe za nadzor i miješanje takvih gnojiva, a i skupom injekcijskom opremom. Najveća dugoročna korist primjene gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari je ekološkog karaktera. CRF sprječavaju eutrofikaciju okolne vode, emisije opasnih plinova, toksičnost sjemena, starenje lišća, a također poboljšavaju kvalitetu tla, svojstva rukovanja i klijavost. S druge strane, većina obloženih ili inkapsuliranih gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari koštaju znatno više od proizvodnje konvencionalnih gnojiva. Također, kako biljke rastu, zahtijevaju različite količine hranjivih sastojaka, ovisno o stupnju razvoja. Npr. mladoj biljci je potrebno manje gnojiva od biljke koja je zrelija i koja aktivno raste. CRF oslobađaju hranjive sastojke prilično konzistentnom brzinom, pod pretpostavkom da je temperatura stabilna i možda neće osigurati odgovarajuću količinu hranjivih tvari u vrijeme koje im je potrebno. Nadalje, neki od materijala za oblaganje CRF-a nisu biorazgradivi. Također, neki CRF-ovi drastično mijenjaju pH tla, što je također nepoželjno. Uzimajući u obzir sve prednosti i nedostatke gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, primjena takvih gnojiva predstavlja znatan napredak u poljoprivrednoj industriji [15].

2.3.2. Mehanizam djelovanja gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari

Važno je upoznati se s mehanizmom kontroliranog otpuštanja, izravnom mjerom učinkovitosti gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari. Općenito, teško je zamisliti mehanizam za kontrolirano otpuštanje jer ovisi o brojnim čimbenicima kao što su priroda materijala za oblaganje, vrsta gnojiva, agronomski uvjeti i još mnogo toga. U literaturi se navode različiti mehanizmi koji su još uvijek u fazi izrade. Liu [16] i Shaviv [13] predložili su mehanizam za oslobađanje aktivne tvari iz obloženih gnojiva nazvan *višefazni difuzijski model*.

Prema ovom modelu, nakon primjene obloženog gnojiva, voda prodire kroz prevlaku pri čemu otapa hranjive tvari unutar obložene granule. Kako se osmotski tlak povećava unutar granule,

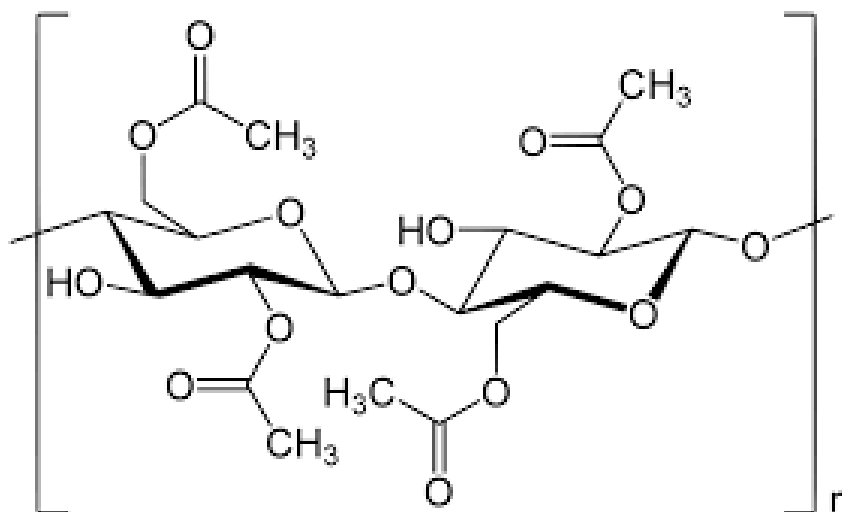
granula posljedično bubri, pri čemu se događaju dva procesa. U prvom, kada osmotski tlak premaši otpornost na prag membrane, tj. prevlake, prevlaka se rasprsne i cijela jezgra se spontano oslobađa. Taj proces se naziva "mehanizam otkaza" ili "katastrofalno oslobađanje". U drugom, ako membrana podnosi tlak koji se razvija, smatra se da se aktivna tvar iz gnojiva polako oslobađa difuzijom, za koju pokretačka sila može biti gradijent koncentracije ili tlaka, ili njihova kombinacija nazvana "difuzijski mehanizam". Mehanizam otkaza obično se primjećuje kod krhkih prevlaka (npr. sumpora ili modificiranog sumpora), dok se očekuje da polimerni filmovi (npr. poliolefin ili celulozni acetat) pokazuju mehanizam difuzijskog oslobađanja. Piktografski prikaz oba mehanizma prikazan je na slici 2. Kontrolirano otpuštanje hranjivih tvari također ovisi o temperaturi okoline i količini vlage, pri čemu se brzina oslobađanja povećava na višim temperaturama s većim udjelom vlage. Mehanizam oslobađanje aktivne tvari iz obloženih gnojiva u osnovi je prijenos hranjivih tvari sa međupovršine gnojivo-polimer na međupovršinu polimer-tlo, koje pokreće voda. Upravljački parametri procesa otpuštanja su: (1) difuzija (2) degradacija polimernog filma i (3) lom ili otapanje polimerne ovojnice [15].



Slika 2. Difuzijski mehanizam otpuštanja aktivne tvari iz obložene granule gnojiva, (a) granula gnojiva s polimernim filmom, (b) hranjive (aktivne) tvari unutar granule, (c) prodiranje vode kroz polimerni film u unutrašnjost granule, (d) otapanje gnojiva i rast osmotskog tlaka, (e) kontrolirano oslobađanje hranjivih tvari kroz nabubrenu membransku ovojnicu/film [17].

2.3.3. Materijali za oblaganje gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari - celulozni acetat

U procesu oblaganja mineralnih gnojiva koriste se različiti organski i anorganski materijali kao što su sumpor, modificirani sumpor, različite smole, itd. Posljednjih godina, polimeri su postali najpoželjniji materijal u procesu stvaranju premaza gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari. Cjenovno su povoljni i lako dostupni. Jednostavni su za upotrebu, a mnogih od njih su zbog biorazgradljivosti prihvatljivi za okoliš. Upravo takva svojstva ima celulozni acetat (slika 3), jedan od najvažnijih estera celuloze koja je polazna sirovina za njegovu proizvodnju. Kemičari Paul Schützenberger i Laurent Naudin prvi su sintetizirali celulozni acetat 1865. godine.



Slika 3. Strukturna formula celuloznog acetata [18]

Proces dobivanja celuloznog acetata smatra se jednostavnim. Celuloza se ekstrahira iz pulpe drva ili pamuka te se podvrgava reakcijama hidrolize pod različitim temperaturnim uvjetima, nakon čega reagira s anhidridom octene kiseline ($\text{CH}_3\text{CO-O-COCH}_3$) u prisustvu sumporne kiseline, koja služi kao katalizator u reakciji. Na taj način celuloza se razgrađuje i dobiva se manji polimer koji sadrži 200 do 300 jedinica glukoze po lancu polimera, pri čemu se hidroksilne skupine zamjenjuje s acetatnim skupinama. Krajnji rezultat ove reakcije je bijeli kruti produkt, koji može imati konzistenciju praha ili grudica [18, 19]. Topljivost celuloznog acetata obično ovisi o stupnju supstitucije, raspodjeli supstituenata na lancu molekule te raspodjeli na primarnoj i

sekundarnoj OH-skupini. U usporedbi s drugim celuloznim esterima kao što su nitroceluloza, viskozna celuloza, etil celuloza itd., topljivost celuloznog acetata je slabija. Topljiv je u nekoliko otapala, kao što su aceton, dioksan, metil acetat, itd [20].

U ovom radu kao glavni polimerni materijal za oblaganje granula gnojiva korišten je celulozni acetat, samostalno ili mješavinama s drugim polimerima, različitih udjela.

2.4. Fosfor u biljkama, tlu i gnojivu

Fosfor je jedan od biogenih elemenata koji se u prirodi, tlu i biljkama javlja u peterovalentnom stanju. U tlu potječe iz procesa razgradnje matičnih stijena, najviše apatita. Sadržaj mu je u litosferi prilično promjenjiv (0,02-0,015 %) jer ulazi u sastav velikog broja različito topljivih minerala, ali se nalazi i vezan u organskoj tvari tla. Od ukupne količine fosfora u tlu, većina poljoprivrednih tala sadrži između 40 i 80 % anorganski vezanog i 20 - 60 % organski vezanog fosfora. Biljke apsorbiraju fosfor isključivo u anionskom obliku i to kao H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} , a ugrađuju ga u organsku tvar bez redukcije, što je razumljivo budući da se na fosforu temelji energetska metabolizam svih živih bića. Njegova koncentracija u biljkama prosječno iznosi 0,3 - 0,5 %. Reprodukcijski dijelovi i mlađa tkiva sadrže relativno više anorganskog fosfora. Najveće potrebe biljaka za fosforom su na samom početku vegetacije u intenzivnom razvoju korijenskog sustava i kod prijelaza iz vegetacijske u reprodukcijsku fazu života. Međutim, nedostatak fosfora je vrlo česta pojava, a prvi simptom je usporen rast biljaka. Kod jače izraženog nedostatka slabo se razvija korijenov sustav, cvjetanje i zrioba biljaka kasne, smanjena je tvorba proteina, itd. Općenito, hranidbena vrijednost poljoprivrednih proizvoda je smanjena uz znatno niži prinos. Nedostatak fosfora u biljkama se manifestira u tamnozelenoj boji lišća uz pojava kloroze, biljke su manje, a starije lišće odumire. S druge strane, suvišak fosfora u prirodnim uvjetima relativno je rijetka pojava, a javlja se kada koncentracija fosfora u suhoj tvari prijeđe 1 %, uz čest nedostatak cinka i željeza. Simptomi suviška su usporen rast, tamne pjege na lišću koje se šire na bazi lista i u konačnici opadanje lišća. Nadalje, veće količine fosfora ubrzavaju metabolizam i dovode do skraćivanja vegetacije, prijevremenog cvjetanja i starenja biljaka [5].

U većini tala, dostupnost fosfora općenito je mala, zbog njegove povezanosti s drugim sastavnicama tla s kojima formira različite fosforne spojeve s malom topljivošću i dostupnošću

biljkama, u obliku u kojem ga one apsorbiraju [21]. Zbog toga, nužna je primjena fosfornih ili potpunih gnojiva, po mogućnosti obloženi polimerima, s ciljem postepenog oslobađanja fosfora u skladu s potrebama biljaka. Potpuna i fosforna mineralna gnojiva sadrže fosfor u obliku monokalcijeva, dikalcijeva ili trikalcijeva fosfata. U obliku monokalcijeva fosfata fosfor se nalazi u superfosfatu (16 do 21 % P_2O_5 , oko 31 % SO_3 i oko 27 % CaO). Superfosfati se mogu upotrijebiti za sve kulture, a često im se dodaju i različiti mikroelementi. Udio fosfora u dikalcijevim fosfatima kreće se između 19 i 35 % P_2O_5 . Sirovina iz koje se dobivaju fosforna gnojiva sirovi su fosfati ili fosforiti. Bolji sirovi fosfati sadrže 20 do 35 % P_2O_5 i 40 do 54 % CaO u obliku trikalcijevih fosfata [22].

U ovom radu, praćeno je otpuštanje fosfora iz polimerima obloženog NPK (potpunog) gnojiva.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali:

- Gnojivo NPK 15-15-15, Petrokemija d.d.
- Celulozni acetat, Kodak
- Polilaktid (PLA), 3251D Nature Works, $M_w = 55\ 400\ \text{g mol}^{-1}$
- Sudanblue G – plava boja, BASF
- Aceton, p.a. čistoće, Gram-mol
- Sumporna kiselina (H_2SO_4), Lach-Ner, s.r.o.
- Deionizirana voda
- Antimonov kalijev tartarat ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$)
- Amonijev molbidat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)
- Askorbinska kiselina ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)
- Kalijev dihidrogenfosfat (KH_2PO_4)
- Poli(metil-metakrilat) (PMMA)

U ovom radu kao polazna sirovina korišteno je gnojivo NPK 15-15-15 proizvedeno u Petrokemija d.d. U tablici 1 naveden je kemijski sastav istog.

Tablica 1. Udio pojedinih (aktivnih) komponenti u gnojivu NPK 15-15-15

Kemijska analiza	Deklarirano
-Dušik (ukupni) (% mas.) <i>HRN EN 15476</i>	15,0
-Amonijski dušik <i>HRN EN 15475</i>	8,5
Nitratni dušik	6,5
Fosforov(V)oksid (P_2O_5) (% mas.)	
-topiv u neutralnom amonijevom citratu i	15,0

vodi <i>HRN EN 15958; HRN EN 15959</i>	
-topiv u vodi <i>HRN EN 15958; HRN EN 15959</i>	9,0
Kalijev oksid (K₂O) (% mas.)	
-topiv u vodi <i>HRN EN 15477</i>	15,0

3.1.1. Razdvajanje granula gnojiva u pojedine veličinske razrede

Gnojivo NPK 15-15-15 dolazi u obliku granula različitih promjera. Prije samog oblaganja gnojiva, bilo je potrebno razdvojiti granule gnojiva u pojedine veličinske razrede. Primjenom sita različitog promjera otvora (slika 4), gnojivo je podijeljeno u slijedeće veličinske razrede: 1,4 - 2,8 mm; 2,8 - 3,15 mm; 3,15 - 4 mm, 4 - 5 mm; > 5 mm. Svakom veličinskom razredu određena je masa i udio u ukupnoj količini gnojiva. Radi lakšeg rukovanja, odabran je jedan veličinski razred granula gnojiva koji je korišten u daljnjim pokusima .



Slika 4. Sita različitih promjera otvor za razdvajanje granula gnojiva

3.1.2. Priprava otopine celuloznog acetata

Kao polazni sustav za oblaganje granula gnojiva odabrana je otopina celuloznog acetata u acetonu. Najprije je pripravljena 20 mas. % otopina, iz koje se razrjeđenjem dalje pripremaju otopine celuloznog acetata manje koncentracije. Otopina se miješa na magnetskoj miješalici otprilike 24 h.

Odabir najpovoljnije koncentracije celuloznog acetata

Razrjeđenjem polazne otopine celuloznog acetata (20 mas. %), pripravljene su otopine različite koncentracije (1,4, 2, 3, 5, 7 i 10 mas. %) celuloznog acetata u acetonu. Kako bi se vizualno pratila homogenizacija polimernih otopina, u svaku je dodano malo industrijske boje (Sudanblue G-plava boja). Primjenom pištolja za bojanje, testirana je svaka od pripremljenih otopina. Otopina se izlije u spremnik pištolja. Pištolj je spojen na kompresor na kojem se može regulirati tlak. Ustanovljeno je da je najbolje raspršenje pri tlaku od 4 bara. Pritiskom opruge pištolja, polimerna otopina izlazi kroz sapnicu na bijelu podlogu. Vizualnom usporedbom homogenosti nanošenih polimernih otopina na bijelim podlogama, najbolje su se pokazale 2, 3 i 5 mas. % otopine celuloznog acetata, te su iste koncentracije polimera korištene u daljnjem eksperimentu.

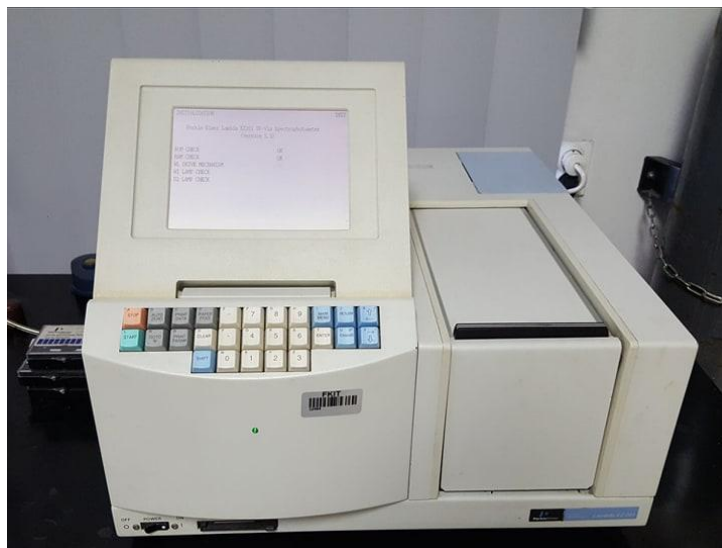
3.1.3. Oblaganje granula

Oblaganje gnojiva se provodi u rotacijskom bubnju. Točno odvagana masa gnojiva ($m = 120,9$ g) stavlja se u rotacijski bubanj koji rotira stalnom brzinom. Proces oblaganje odvija se u ciklusima od 2 sekunde nakon čega slijedi pauza od 10 sekundi potrebna za sušenje granula. Proces se ponavlja dok se ne potroši cijela pripravljena polimerna otopina. Svaka pripravljena otopina uvijek sadrži po 1 gram polimera. U procesu oblaganja korišteni su sljedeći polimerni sustavi: 3 mas. % otopina celuloznog acetata (sustav CA), 80 % CA + 20 % PLA (sustav CA/PLA 80/20), 50 % CA + 50 % PLA (sustav CA/PLA 50/50), 80 % CA + 20 % PMMA (sustav CA/PMMA 80/20) i 50 % CA + 50 % PMMA (sustav CA/PMMA 50/50). Postupak oblaganja za sve sustave se ponavlja 20 puta, tj. svaka odvaga granula obložena je s 20 grama polimera već spomenutih sustava.

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1. UV/Vis spektroskopija

Praćenje apsorpcije ultraljubičastog i vidljivog zračenja u ispitivanom uzorku (UV/Vis spektroskopija), najčešće je korištena spektrofotometrijska tehnika za određivanje koncentracije otopljenih tvari koje uzrokuju obojenje otopina. To je instrumentalna, analitička metoda koja se temelji na ovisnosti energije zračenja i kemijskog sastava tvari, a koristi se za kvantitativno određivanje različitih tvari npr. prijelaznih metala, visoko konjugiranih organskih tvari i bioloških makromolekula. Osim toga, važna je za identifikaciju nepoznatih komponenata u uzorku, za praćenje procesa degradacije polimera, određivanja aditiva i stabilizatora, itd [23]. Rezultati spektroskopije u UV/Vis području prikazuju se spektrom za analizirani uzorak. Analiziranje spektra elektromagnetskog zračenja provodi se spektrofotometrom (slika 5) koji mjeri apsorbanciju kao funkciju valne duljine svjetlosti.



Slika 5. Spektrofotometar Perkin Elmer, Philips, Lambda EZ 201

UV/Vis spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak (I) te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla (I_0). Metoda se temelji na Lambert – Beerovom zakonu koji daje funkcijski odnos između eksperimentalno određene fizikalne veličine,

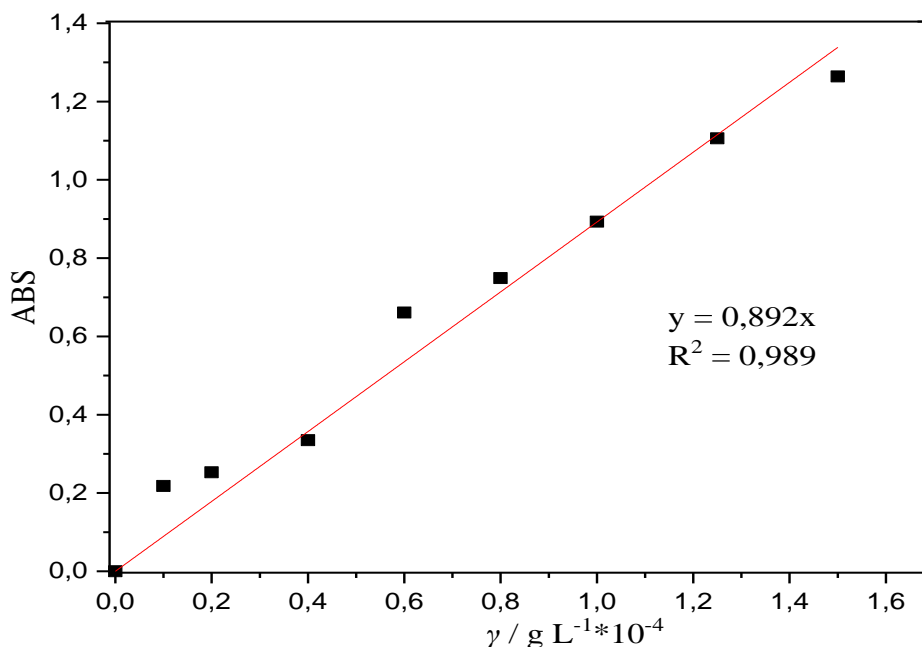
apsorbancije (A) i fizikalne veličine koja se određuje računski, koncentracije (c). Koncentraciju je moguće odrediti i grafički iz baždarnog dijagrama ovisnosti apsorbcije o koncentraciji. Prema Lambert – Beerovom zakonu apsorbcija se prikazuje prema jednadžbi [1]:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon bc \quad [1]$$

gdje je: A apsorbcija, I_0 intenzitet upadnog svjetla, I intenzitet propuštenog svjetla, ϵ molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c koncentracija tvari u uzorku (mol L^{-1}) i b duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost (cm) [24].

Određivanje baždarnog pravca

Pripremljene su standardne otopine K_2HPO_4 u rasponu koncentracija $0 - 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$. Za određivanje fosfata koristile su se otopine amonij molbidata (reagens S1) i askorbinske kiseline (reagens S2). U bočice sa standardnim otopinama dodana su po 2 mL već pripremljene otopine reagensa S1. Otopina reagensa S1 pripremljena je u tikvici od 100 mL u kojoj su dodane sljedećim redosljedom otopine: 50 mL 15 % V/V sulfatne kiseline, 5 mL 20,8 mas. % antimon kalijevog tartarata, 15 mL 40 mas. % amonijeva molbidata te dodatkom destilirane vode do oznake. U bočice s alikvotima i 2 mL reagensa S1, dodano je 9 mL destilirane vode i 0,5 mL reagensa S2 koji je dobiven pripremanjem 20 mas. % otopine askorbinske kiseline. Bočice se promućkaju i ostave 30 minuta da se razvije boja. Najprije dolazi do reakcije ortofosfatnih iona s otopinom kiseline koja sadrži molibdatne i antimonove ione pri čemu nastane antimonov fosfomolibdatni kompleks. Zatim se nastali kompleks reducira s askorbinskom kiselinom do stvaranja obojenog kompleksa molibdena plave boje. Nakon 30 minuta slijedi određivanje apsorbcije za svaku otopinu na UV/Vis spektrofotometru pri valnoj duljini od 880 nm. Rezultati mjerenja apsorbcije na UV/Vis spektrofotometru se potom računalno obrađuju, a obradom se dobije baždarni dijagram prikazan na slici 6. Tek pošto je baždarni dijagram napravljen, moguće je apsorbciju otopine nepoznatog uzorka preračunati u koncentraciju aktivne tvari pomoću dobivene jednadžbe pravca.



Slika 6. Baždarni pravac standardnih otopina K₂HPO₄ snimljenih pri 880 nm

Određivanje profila otpuštanja

Profil otpuštanja aktivne tvari najprije se određuje za čiste, neobložene granule. U čašu s 400 mL deionizirane vode, koja se nalazi na magnetskog miješalici, urone se 4 granule (cca $m = 0,120$ g koncentracija aktivne tvari $\sim 0,0120$ g L⁻¹). Uranjanjem granula u destiliranu vodu započinje otpuštanje aktivne tvari te se u tom trenutku pokreće štoperica. Alikvoti od 1 mL uzimaju se na početku procesa čišće, svakih 5-10 minuta, a nakon 1,5 h svakih pola sata. Otpuštanje aktivne tvari iz granula gnojiva prati se 14 dana. Postupak određivanja fosfora otpuštenog iz granula gnojiva odgovara već spomenutom opisu kao kod određivanja baždarnog prvca. Apsorbancija uzoraka mjeri se također, pri 880 nm na UV/Vis spektrofotometru. Rezultati određivanja profila otpuštanja prikazani su grafom ovisnosti koncentracije aktivne tvari o vremenu. Isti postupak određivanja profila otpuštanja vrijedi i za obložene granule gnojiva različitim polimernim sustavima.

3.2.2. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM, eng. *Scanning Electron Microscopy*) je površinska metoda obrade uzorka u kojoj zraka upadnog elektrona skenira površinu uzorka i stupa u interakciju s njim kako bi generirala raspršene i sekundarne elektrone koji se koriste za stvaranje slike uzorka [25].

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) na uzorak se projicira uzak snop elektrona koji se pomiče po njegovoj površini. Prilikom sraza uzorka s upadnim elektronskim snopom može doći do raspršivanja elektrona na uzorku (povratno raspršenih elektrona, BSE) ili stvaranja tzv. sekundarnih elektrona (SE). Raspršeni i sekundarni elektroni se zatim sakupljaju i detektiraju pomoću detektora. Upravo su sekundarni elektroni niske energije, koji se emitiraju s površine uzorka osnovni izvor signala za stvaranje slike kod pretražnog elektronskog mikroskopa. Kako snop elektrona prelazi preko uzorka, na ekranu se stvara slika predmeta sastavljena od mnoštva točaka. Pretražni elektronski mikroskopi koriste se za istraživanje površina, te oni stvaraju detaljnu i realističnu trodimenzionalnu sliku površine objekta koji promatramo.

Energetsko disperzivna spektroskopija (EDS) često se povezuje s elektronskim mikroskopom. Prilikom udara snopa elektrona na uzorak dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. S obzirom da atomi različitih elemenata emitiraju karakterističan spektar rendgenskog zračenja, pomoću analize njihovog spektra može se odrediti o kojem se elementu radi. Na taj način možemo dobiti ne samo povećanu sliku predmeta, već također saznati i kemijski sastav određenog mjesta na uzorku [26].

Uzorci su snimljeni na SEM uređaju Tescan Vega III Easyprobe (slika 7). Uvjeti mjerenja su ubrzavajući napon od 20 kV, a uzorci prethodno moraju biti napareni vodljivim slojem paladija i zlata. Prilikom napanja važno je da je vakuum ispod 0,08 mbar.



Slika 7. Pretražni elektronski mikroskop Tescan Vega III Easyprobe

4. REZULTATI I RASPRAVA

Gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari uglavnom se dobivaju oblaganjem komercijalnih gnojiva različitim materijalima koji usporavaju otpuštanje hranjivih sastojaka. Sumpor, različite smole, polimeri, samo su neki od materijala koji se koriste u tehnologiji oblaganja ili kapsuliranja. S porastom svijesti brige u okolišu, posljednjih godina se kao materijali za oblaganje gnojiva, nastoje koristiti biorazgradivi polimeri. Biorazgradivi polimeri se raspadaju u prirodnom okruženju, gdje se polimerne makromolekule najprije cijepaju na manje fragmente, a zatim na jednostavne i stabilne krajnje produkte. Degradacija može biti posljedica djelovanja aerobnih ili anaerobnih mikroorganizama, biološki aktivnih procesa (npr. enzimska reakcija) ili pasivnog hidrolitičkog cijepanja. Optimalno okruženje za razgradnju su temperatura između 20 i 60 °C, kisik, vlaga, mineralna hranjiva i neutralno ili blago kiselo tlo, pH vrijednosti 5 do 8.

Celulozni acetat je jedan od najprimjenjivanih biorazgradivih polimera korišten u sustavima za oblaganje gnojiva [5]. U ovom radu komercijalno gnojivo NPK 15-15-15 obloženo je različitim sustavima, u kojima je glavni materijal bio celulozni acetat (CA). Također, CA je korišten u sustavima s polilaktidom (PLA) i poli(metil-metakrilatom) (PMMA), različitih udjela PLA i PMMA.

Polilaktid ili polimljična kiselina (PLA) je termoplastični, alifatski poliester dobiven polimerizacijom monomera laktida koji se može dobiti iz obnovljive biomase, obično iz fermentiranog biljnog škroba poput kukuruza, kasave, šećerne trske ili pulpe šećerne repe. Zbog dobrih mehaničkih i drugih svojstava (gustoća, prozirnost, barijerna svojstva) PLA je našao primjenu u industriji pakiranja (boce, kruta plastika, folije). Biorazgradljiv je i mješljiv je s celuloznim acetatom [27].

Poli(metil-metakrilat) (PMMA) je termoplastični polimer koji se dobiva polimerizacijom metil-metakrilat monomera. Zahvaljujući prozirnosti, izgledu i otpornosti na grebanje PMMA se može smatrati alternativom staklu. Nekad ga zovu i akrilik staklo. PMMA nije biorazgradiv u samostalnoj primjeni. Međutim, u sustavima s nekim drugim biorazgradivim polimerima, PMMA može biti razgradljiv. Bhat i Kumar [28] su proučavali biorazgradljivost i mješljivost polimernih mješavina PMMA s celuloznim acetatom, različitih sastava obiju komponenti. Filmovi polimera pripremljeni su otapanjem PMMA i CA u acetonu i dimetil formamidu (DMF).

Rezultati ispitivanja pokazali su dovoljnu biorazgradivost ovih smjesa, koja se povećavala s porastom sadržaja CA u polimernim mješavinama. Mješljivost PMMA-CA proučavana je viskozimetrijskom metodom. Dobiveni rezultati otkrivaju da PMMA tvori mješljive smjese s CA, u cijelom rasponu sastava. Razlog tome je stvaranja vodikove veze između karbonilne skupine PMMA i slobodne hidroksilne skupine CA [28].

Polimeri PLA i PMMA korišteni su u ovom radu zajedno sa CA kao materijali za oblaganje granula gnojiva kako bi se istražio njihov utjecaj na usporavanje procesa otpuštanja aktivne tvari.

4.1. Odabir veličinskog razreda gnojiva

Komercijalno gnojivo NPK 15-15-15 nalazi se u obliku granula različitih promjera. Radi lakšeg rukovanja, granule gnojiva su upotrebom mehaničkih sita različitih promjera otvora, podijeljeni u određene veličinske razrede (tablica 2). Pri oblaganju gnojiva, važno je imati što užu raspodjelu veličina granula, kako bi raspršenje polimerne otopine bilo jednoliko na svim granulama, tj. kako bi granule imale identične debljine polimernih filmova. Oblaganjem gnojiva različitih veličina granula, raspršenje polimerne otopine nije jednoliko po svim granulama, a često dolazi do njihovog sljepljivanja

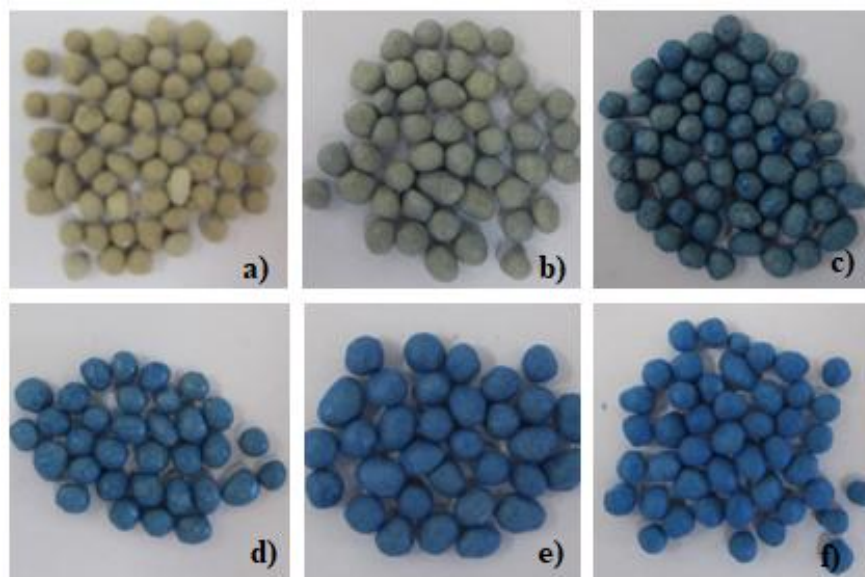
Tablica 2. Veličinski razredi granula mineralnog gnojiva s pripadajućim masenim udjelom

veličinski razred / mm	Udio / mas. %
>5	4,49
4 – 5	26,16
3,15 – 4	29,74
2,8 - 3,15	30,19
1,4 – 2,8	9,42

Zbog najuže raspodjele veličina gnojiva kao i dobivenog najvećeg masenog udjela odvage nakon prosijavanja, za daljnjo tretiranje izabrane su granule gnojiva veličinskog razreda 2,8 - 3,15 mm.

4.2. Odabir najpovoljnije koncentracije polimera za oblaganje granula gnojiva

Za preliminarno oblaganje granula gnojiva, pripremljene su tri otopine različitih koncentracija celuloznog acetata (2, 3 i 5 mas. % CA) u acetonu. Tri odvage mineralnog gnojiva, identičnih masa ($m = 120,9$ g), oblagane su na isti način. Spomenute otopine celuloznog acetata nanošene su na granule gnojiva u ciklusima, pri čemu se u jednom ciklusu potrošilo uvijek 1 gram polimera (celuloznog acetata). Pomoću industrijskog bojila koji je dodan otopinama, vizualno je praćena homogenost polimernog filma na granulama gnojiva. Nakon svakog ciklusa oblaganja, granule gnojiva su stavljene na sušenje na sobnoj temperaturi. Na slici 8. prikazan je trend obojenja granula gnojiva korištenjem 3 mas. % otopine CA, od 1. do 10. ciklusa oblaganja.

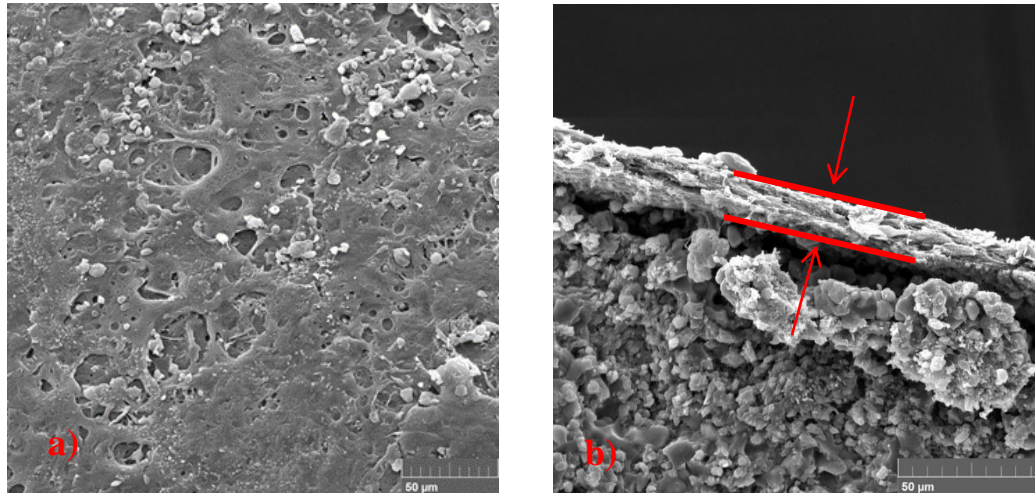


Slika 8. Granule gnojiva nakon a) nultog b) prvog c) trećeg d) petog e) sedmog i f) desetog ciklusa oblaganja otopinom 3 mas. % CA

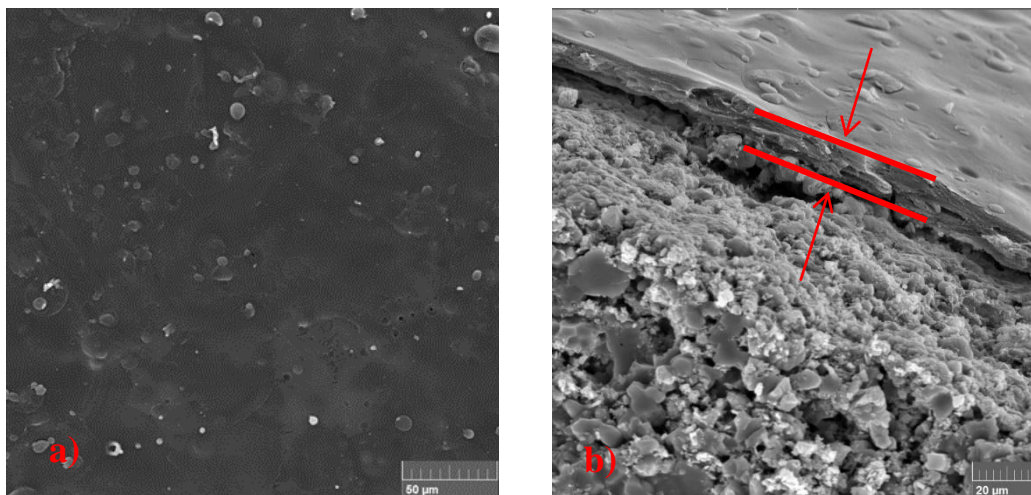
Povećavanjem ciklusa oblaganja jasno se vidi da su granule gnojiva intenzivnije obojene, što upućuje na porast debljine polimernog filma. Rasprostranjenost boje po površini granula je prilično jednolika, što ukazuje na jednaku debljinu polimernog filma na svim mjestima.

Granule gnojiva obložene otopinama s 2, 3 i 5 mas. % CA, kroz 5 ciklusa oblaganja analizirane su na SEM-u. Na slikama 9b, 10b, 11b prikazani su SEM mikrografije presjeka obloženih granula gnojiva iz kojih se vide debljine polimernih filmova, koje su jednake za sve tri korištene

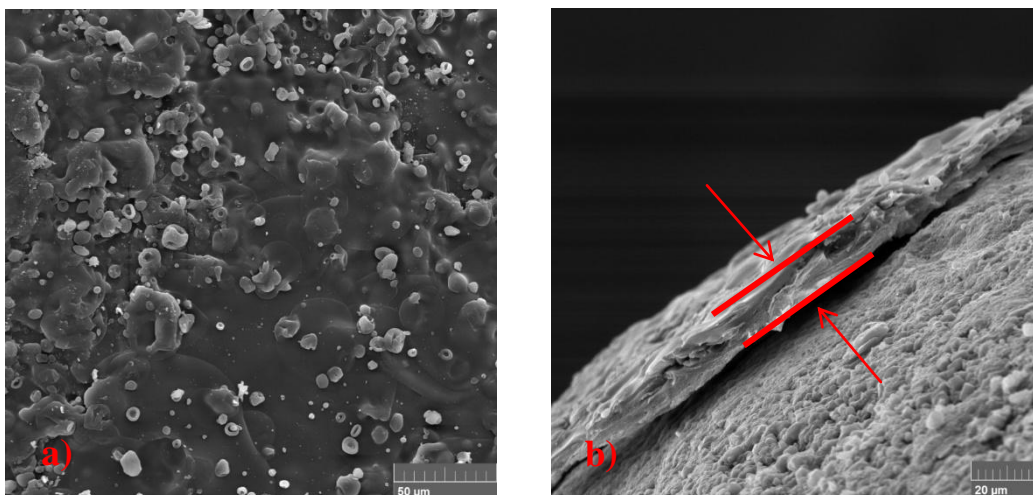
otopine, a iznose 10 - 11 μm . Na slikama 9a, 10a, 11a prikazani su SEM mikrografije površina obloženih granula gnojiva. Najhomogenija površina granule, tj. površina s najmanje osušenih kapljica polimerne otopine dobivena je korištenjem 3 mas. % otopine CA.



Slika 9. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene s 2 mas. % otopinom CA kroz 5 ciklusa oblaganja



Slika 10. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene s 3 mas. % otopinom CA kroz 5 ciklusa oblaganja

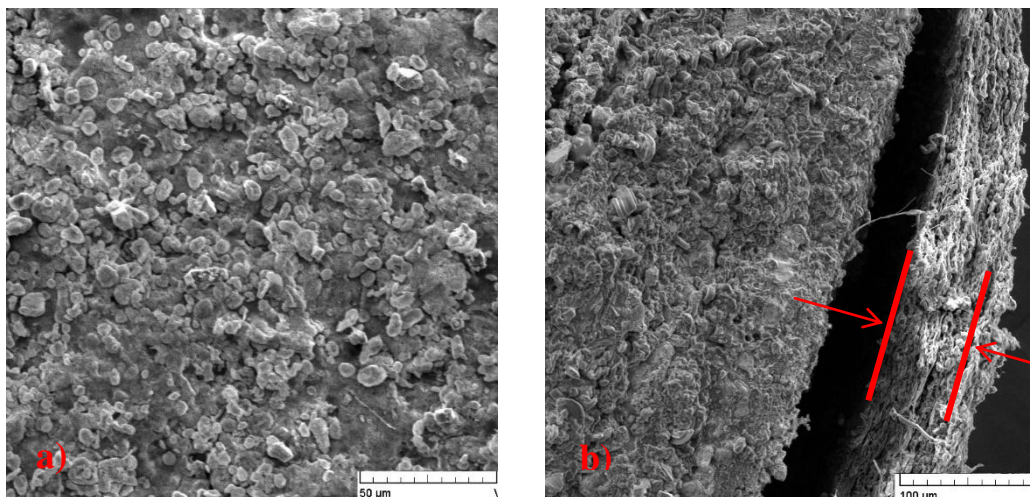


Slika 11. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene s 5 mas. % otopinom CA kroz 5 ciklusa oblaganja

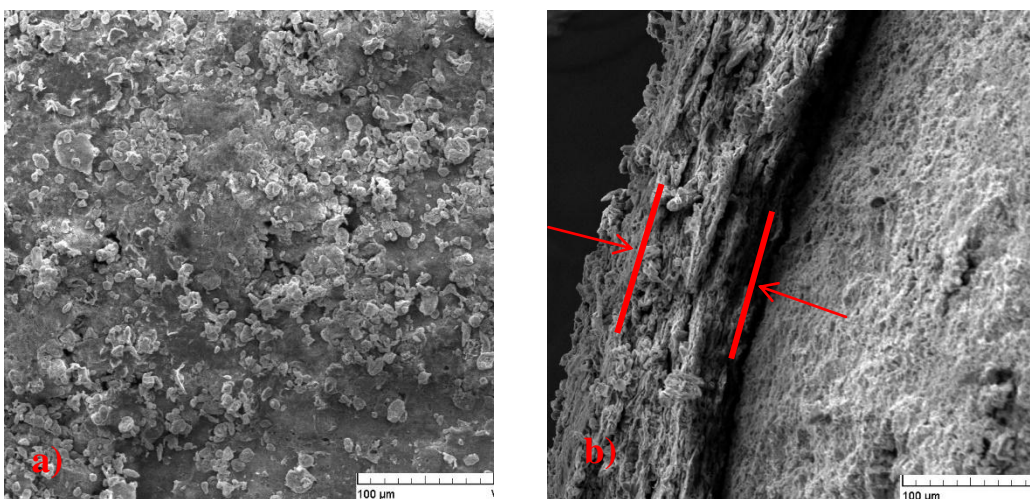
4.3. Karakterizacija obloženih granula gnojiva

Kao najprikladnija koncentracija otopine za oblaganje granula gnojiva pokazala se 3 mas. % otopina CA, stoga je u nastavku eksperimenta korištena upravo ta koncentracija otopine, kako za sam CA tako i za sustave CA s drugim polimerima (PLA i PMMA) različitih udjela. Svaka polimerna otopina nanošena je na granule gnojiva ukupno 20 ciklusa (20 grama polimera), a površine granula i debljine polimernih filmova snimljene su na SEM-u za granule gnojiva obložene kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja.

Na slikama 12a i 12b prikazane su SEM mikrografije površine, odnosno presjeka obložene granule gnojiva s CA kroz 10 ciklusa oblaganja, dok su na slikama 13a i 13b prikazani površina i presjek istog uzorka kroz 20 ciklusa oblaganja. Povećanjem broja ciklusa oblaganja površina granule poprima hrapaviju strukturu, odnosno na površini granula uočava se veći broj ostataka nakon sušenja kapljica polimerne otopine. Također, povećanjem broja ciklusa oblaganja, raste debljina polimernog filma, koja je kroz 10 ciklusa iznosila oko 60 µm, a kroz 20 ciklusa oblaganja oko 95 µm.



Slika 12. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene CA kroz 10 ciklusa oblaganja

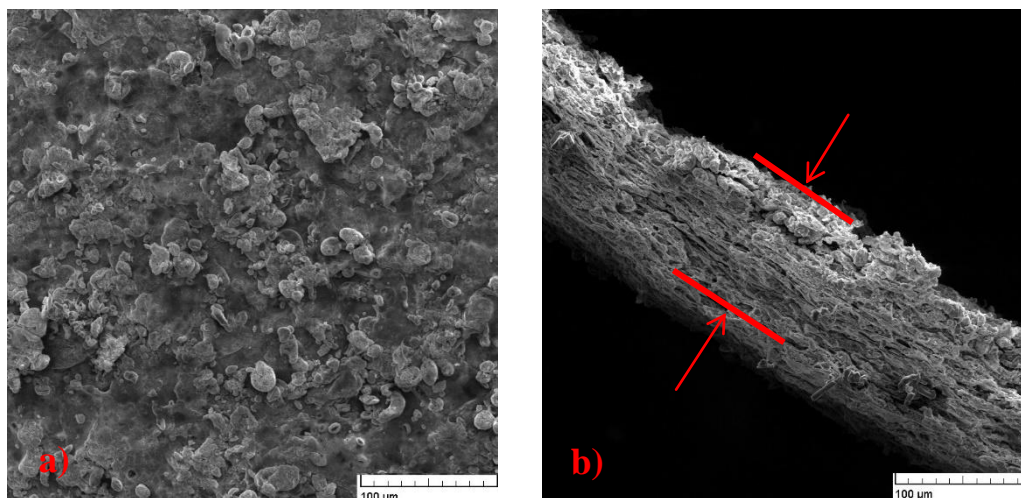


Slika 13. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene CA kroz 20 ciklusa oblaganja

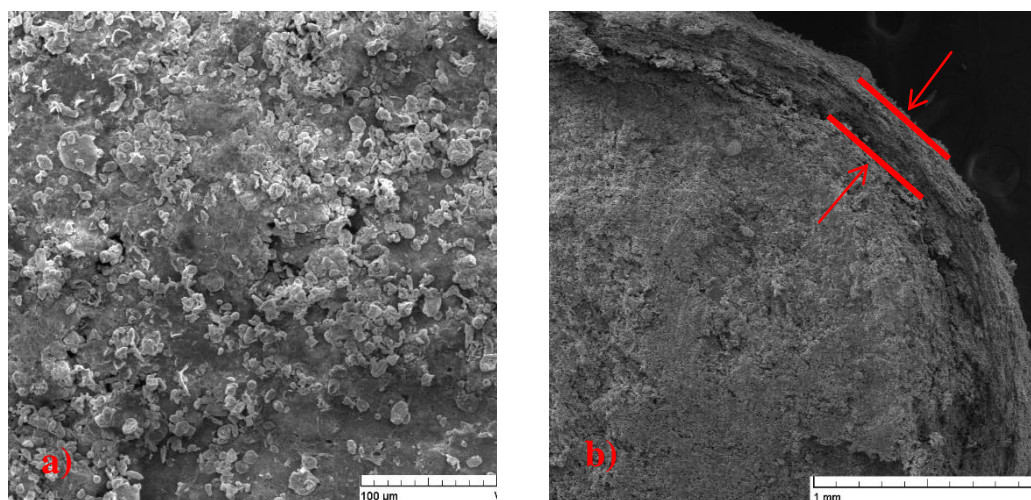
Drugi sustav korišten za oblaganje mineralnih gnojiva, dobiven je miješanjem 3 mas. % CA i 3 mas. % polilaktida (PLA) pri čemu su oba polimera otopljena u acetonu.

Na slikama 14a i 14b prikazani su SEM mikrografije površine, odnosno presjeka obložene granule za mješavinu CA/PLA 80/20 kroz 10 ciklusa oblaganja, a na slikama 15a i 15b SEM mikrografije površine odnosno presjeka obložene granule za isti sustav kroz 20 ciklusa oblaganja. Površine granula izgledaju identično za 10 i 20 ciklusa oblaganja, tj. na površini granula se mogu uočiti ostaci nakon sušenja kapljica polimerne otopine identične strukture.

Debljina polimernog filma nakon 10. ciklusa iznosila je ~ 80 μm , a nakon 20. ciklusa oblaganja iznosila je ~ 155 μm .



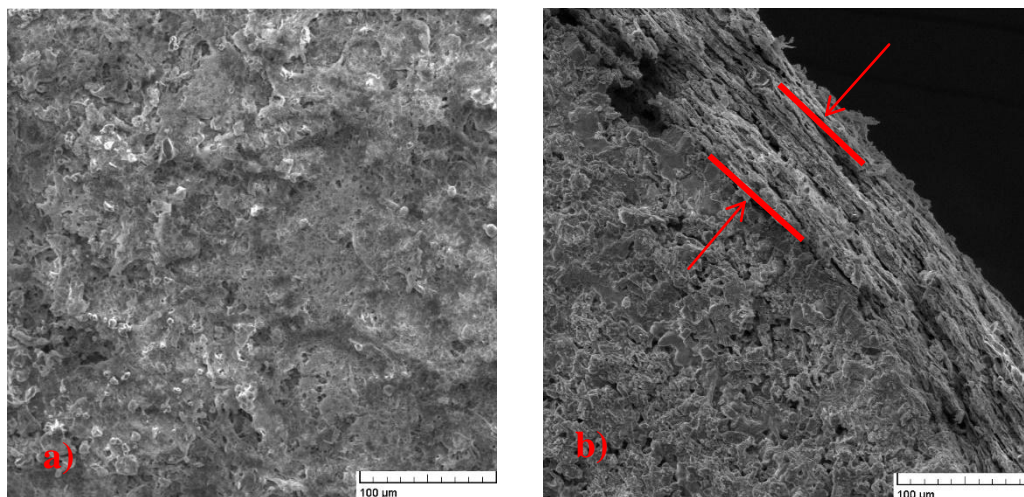
Slika 14. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene mješavinom CA/PLA 80/20 kroz 10 ciklusa oblaganja



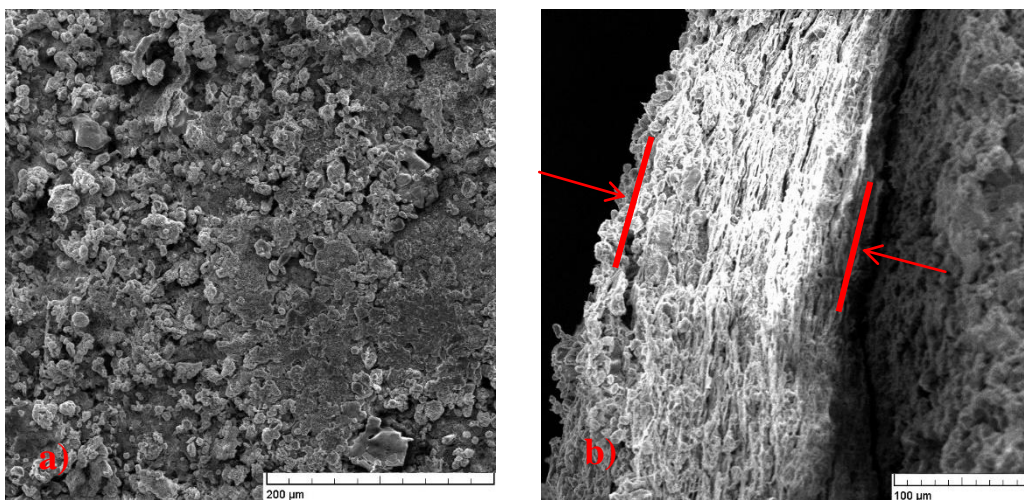
Slika 15. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene mješavinom CA/PLA 80/20 kroz 20 ciklusa oblaganja

Sustav CA/PLA 80/20, pripravljena je miješanjem 3 mas. % otopine CA u acetonu i 3 mas. % otopine PLA u acetonu, jednakih udjela. U usporedbi sa sustavima CA i CA/PLA 80/20, ovim sustavom su dobivene homogenije površine obloženih granula (slika 16a i slika 17a), tj. na površinama granula može se uočiti manje ostataka nakon sušenja polimerne otopine. Primjenom

mješavine, tj. sustava CA/PLA 50/50 dobiven je kompaktniji polimerni film, u odnosu na prethodne sustave, čija je debljina iznosila je ~ 65 μm za 10 (slika 16b), a ~140 μm kroz 20 ciklusa oblaganja (slika 17b). Proizilazi da je porastom udjela PLA u smjesi, debljina polimernog filma nakon istog broja ciklusa oblaganja manja, a kompaktnost veća.



Slika 16. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene mješavinom CA/PLA 50/50 kroz 10 ciklusa oblaganja

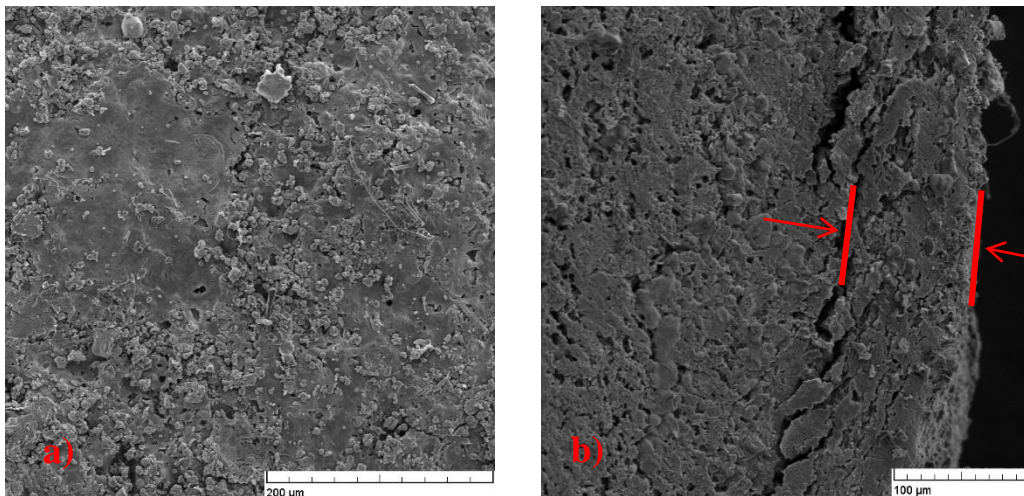


Slika 17. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obloženom sustavom CA/PLA 50/50 kroz 20 ciklusa oblaganja

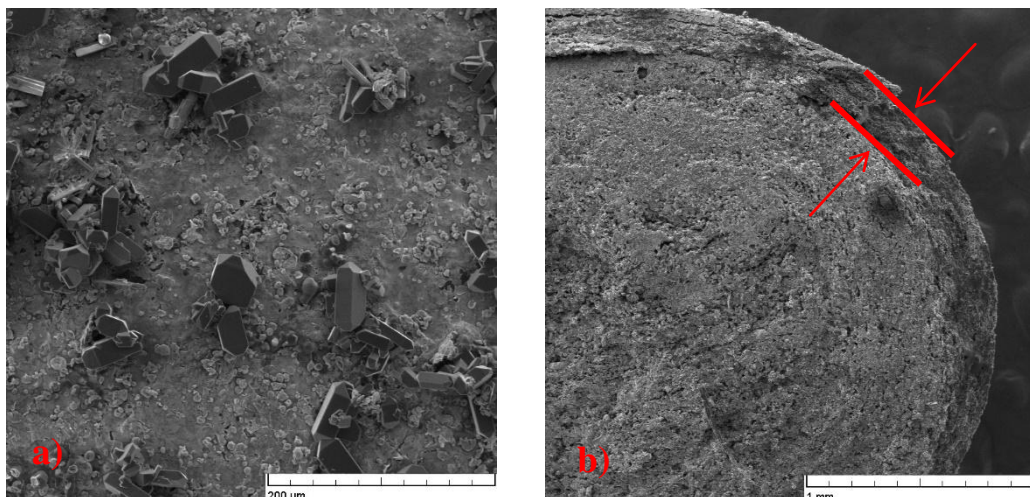
Sustav CA/PMMA 80/20 pripremljen je miješanjem 3 mas. % otopine CA u acetonu i 3 mas. % otopine polimetilmetakrilata (PMMA) u acetonu.

Na slikama 18a i 18b prikazan je SEM mikrografija površine obložene granule odnosno presjek obložene granule za mješavinu CA/PMMA 80/20 kroz 10 ciklusa oblaganja, dok je na slikama 19a i 19b prikazan SEM mikrografija površine obložene granule odnosno presjek obložene granule za mješavinu CA/PMMA 80/20 kroz 20 ciklusa oblaganja. Površine granula su homogenije u usporedbi s prethodno korištenim sustavima (CA, CA/PLA 80/20, CA/PLA 50/50), tj. imaju manji broj ostataka nakon sušenja raspršenih kapljica polimerne otopine. Na slici 19a mogu se uočiti čestice drugačije strukture od polimernog filma, koji najvjerojatnije odgovaraju česticama prašine ili nekim drugim anorganskim česticama, koje su se u završnim ciklusima oblaganja zalijepile za polimerni film.

Primjenom sustava CA/PMMA 80/20 dobiven je kompaktniji film u usporedbi s prethodno opisanim sustavima, čija je debljina za 10 ciklusa iznosila oko 85 μm , a za 20 ciklusa oblaganja iznosila je oko 180 μm .

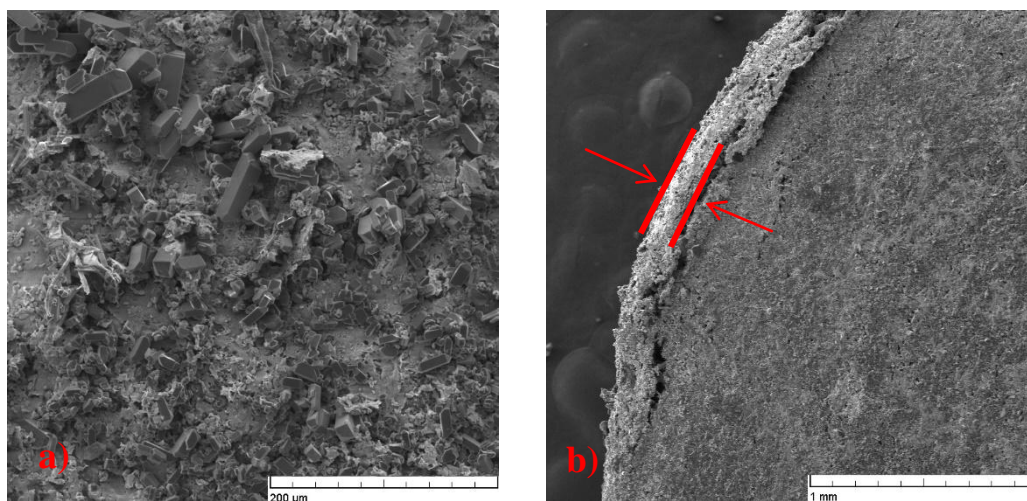


Slika 18. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obloženom sustavom CA/PMMA 80/20 kroz 10 ciklusa oblaganja

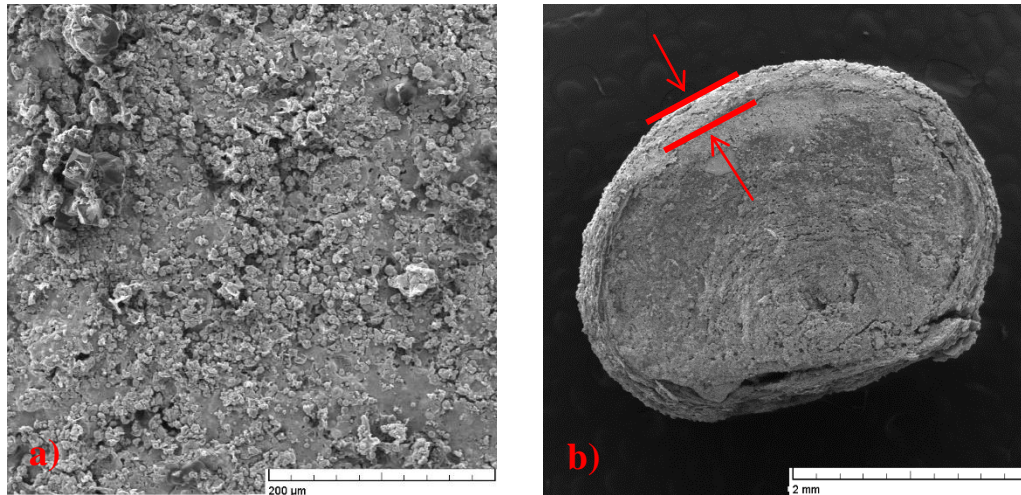


Slika 19. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obložene mješavinom CA/PMMA 80/20 kroz 20 ciklusa oblaganja

Mješavina CA/PMMA 50/50 dobiven je miješanjem 3 mas. % otopine CA i 3 mas. % otopine PMMA, jednakih udjela. Obje otopine su pripravljene u acetonu. U usporedbi sa mješavinom CA/PMMA 80/20, ovom mješavinom su dobivene hrapavije površine obloženih granula (slika 20a i slika 21a), tj. na površini granula se nalazi više ostataka nakon sušenja kapljica polimerne otopine. Kompaktnost polimernih filmova identična je kao kod mješavine CA/PMMA 80/20, čije su debljine iznosile oko 95 μm za 10 (slika 20b), a oko 200 μm za 20 ciklusa oblaganja (slika 21b). Proizilazi da porastom udjela PMMA u smjesi, raste debljina polimernog filma, a kompaktnost se bitno ne mijenja.



Slika 20. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obloženom sustavom CA/PMMA 50/50 kroz 10 ciklusa oblaganja



Slika 21. Prikaz a) površine i b) debljine polimernog filma granule gnojiva obloženom sustavom CA/PMMA 50/50 kroz 20 ciklusa oblaganja

Usporedbom SEM mikrografija obloženih granula gnojiva za sve sustave, za 10 ciklusa oblaganja, najdeblja i najkompaktnija polimerna ovojnica dobivena je korištenjem mješavine CA/PMMA 50/50. Korištenjem ove mješavine, debljina polimernog filma kroz 10 ciklusa oblaganja iznosila je 95 µm. Međutim, najhomogenija površina granula dobivena je korištenjem mješavine CA/PLA 50/50. S druge strane, za 20 ciklusa oblaganja, najhomogenija površina granule, kao i najdeblja i najkompaktnija polimerna ovojnica dobivena je korištenjem mješavine CA/PMMA 50/50. Korištenjem ove mješavine, debljina polimernog filma za 20 ciklusa oblaganja iznosila je 200 µm.

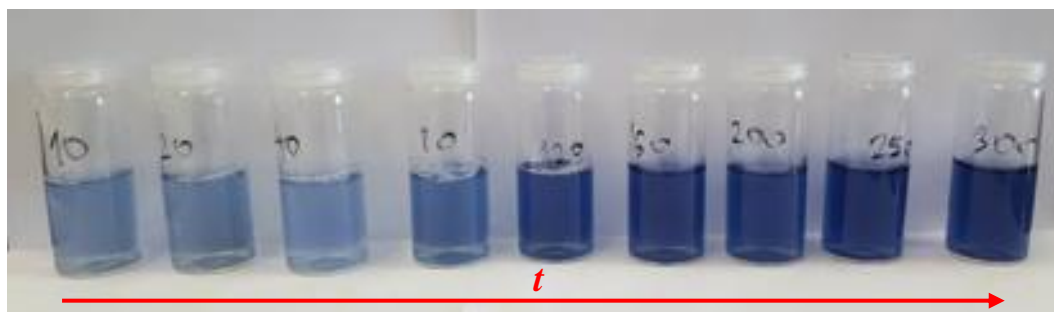
U nastavku su prikazani rezultati otpuštanja aktivne tvari iz neobloženih granula i granula obložene spomenutim sustavima.

4.4. Određivanje profila otpuštanja

Otpuštanje hranjivih sastojaka u tlo iz gnojiva s kontroliranim otpuštanjem aktivne tvari, kroz polimernu ovojnicu/film ne ovisi u velikoj mjeri o svojstvima tla kao što su: pH vrijednost, tekstura i slanost tla, aktivnost mikroba, redoks potencijal, ionska snaga otopine, itd. Glavni

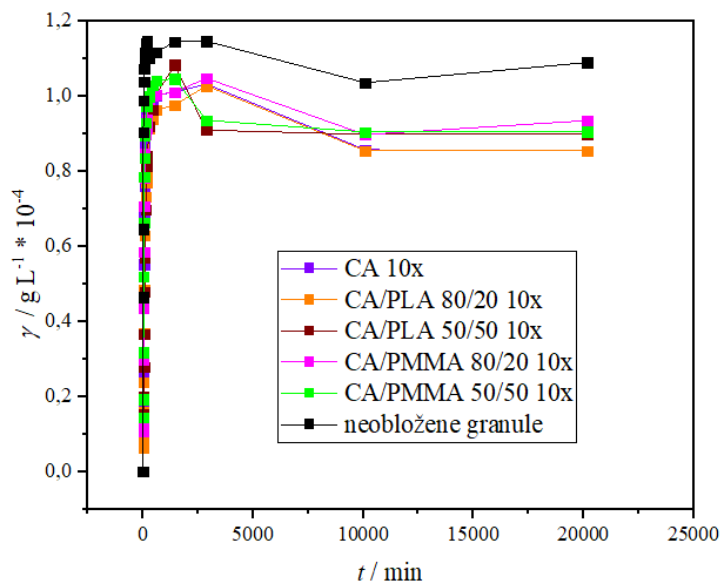
faktori koji utječu na oslobađanje aktivnih tvari iz polimerima obloženih gnojiva jesu temperatura i propusnost vlage polimernog filma. Propusnost vlage polimernog filma ovisi o vrsti, kao i debljini i kompaktnosti polimernog filma [29]. Polarnost (hidrofilnost) polimernih ovojnica uvelike utječe na propusnost vlage. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Ako je kontaktni kut vode s površinom manji od 90° , površinu smatramo hidrofilnom jer su sile interakcije između vode i površine približno jednake. Ako se voda širi po površini i ako je kontaktni kut s podlogom manji od 10° , površinu smatramo superhidrofilnom. Površine koje imaju kontaktni kut veći od 90° smatramo hidrofobnim površinama. Kontaktni kut može biti i iznad 150° , a takve površine opisujemo kao superhidrofobne [30]. Prema literaturnim podacima pri istim uvjetima mjerenja (20°C) kontaktni kut s vodom za CA iznosi $54,4^\circ$ [31], PMMA 68° , a PLA $70,3^\circ$ [32]. Na osnovu vrijednosti kontaktnih kuteva spomenutih polimera, najpolarniji karakter pokazuje CA, a najnepolarniji karakter PLA. Uzimajući u obzir samo polarnost polimernih ovojnica, za očekivati je da će najsporije otpuštanje fosfora pokazati mješavina s najvećim udjelom PLA (CA/PLA 50/50), a najbrže otpuštanje fosfora granule obložene s CA.

Otpuštanja aktivne tvari iz obloženih granula gnojiva provedeno je u laboratoriju, tako što su granule gnojiva, obložene određenim polimerom ili mješavinom polimera, uronjene u čašu s deioniziranom vodom. Za svaki sustav, određen je profil otpuštanja aktivne tvari iz obloženih granula kroz 10 i 20 ciklusa oblaganja. Bočice s alikvotima u koje su dodani potrebni reagensi i voda, za jedan od uzoraka prikazani su na slici 22. Intenzitet obojenja otopina raste s porastom sadržaja oslobođene aktivne tvari, tj. oslobođenog fosfora.

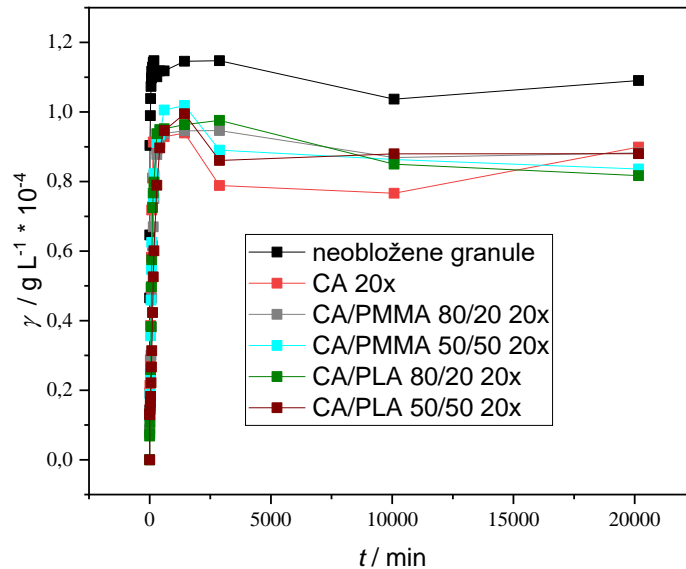


Slika 22. Prikaz intenziteta obojenja alikvota dodatkom askorbinske kiseline

Otpuštanje aktivne tvari iz granula gnojiva praćeno je 14 dana za sve primijenjene polimerne sustave. Na slikama 23 i 24 prikazan je profil otpuštanja za sve polimerne sustave oblagane kroz 10 ciklusa, odnosno 20 ciklusa tijekom 14 dana praćenja otpuštanja.



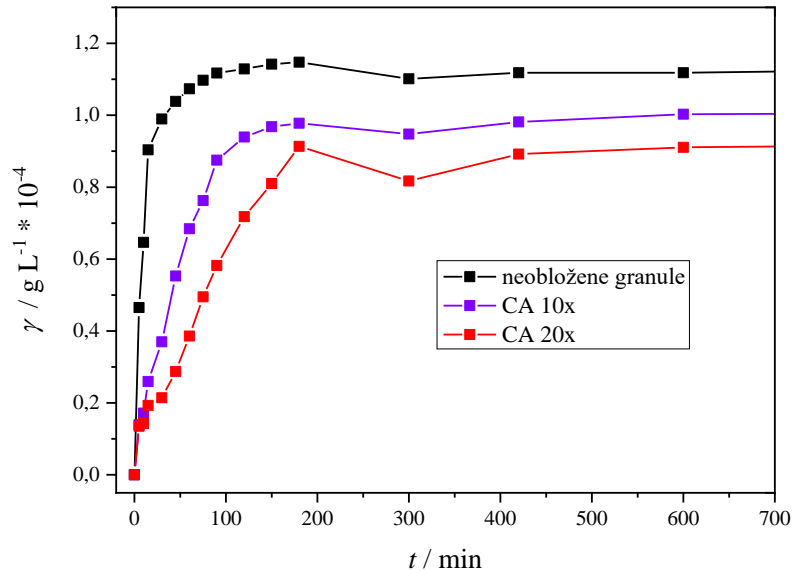
Slika 23. Profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene svim sustavima oblagane kroz 10 ciklusa tijekom 14 dana praćenja otpuštanja



Slika 24. Profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene svim sustavima kroz 20 ciklusa oblaganja za 14 dana praćenja otpuštanja

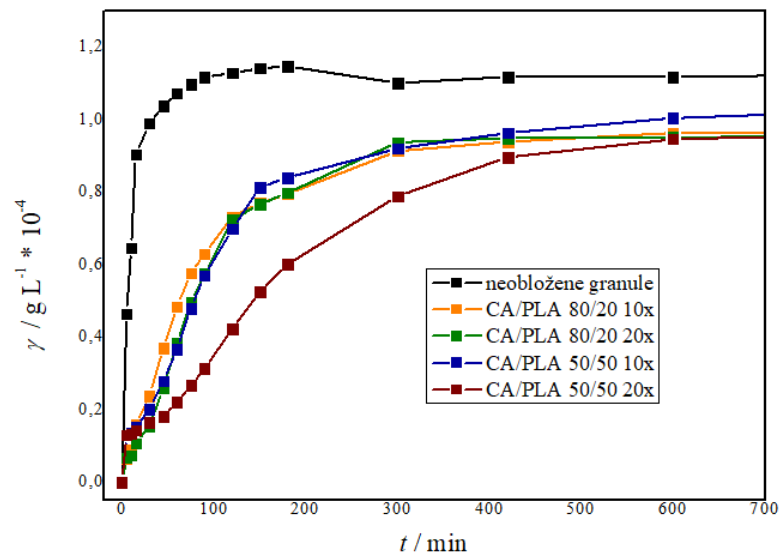
Oslobađanje fosfora iz obloženih i neobloženih granula najbrže je u prvih 10 h procesa. Preglednosti radi, u nastavku su prikazani grafovi profila otpuštanja aktivne tvari za taj period vremena. Kod neobloženih granula gnojiva, koncentracija fosfora u otopini već nakon 3 h otpuštanja postiže svoj maksimum, tj. nakon 3 h fosfor je potpuno oslobođen iz granula. Razlog zbog kojeg koncentracija fosfora u otopini oslobođenog iz neobloženih granula ubrzo postiže svoj maksimum, leži u činjenici da takve granule gnojiva nemaju membranu/polimerni film koji će usporiti proces oslobađanja fosfora.

Na slici 25 prikazan je profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene sustavom CA kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja. Kod granula gnojiva obloženih ovim sustavom, porastom debljine polimernog filma, javlja se sporije otpuštanje fosfora. Koncentracija od $0,00009 \text{ g L}^{-1}$ fosfora zabilježena nakon 15 min otpuštanja za neobložene granule dok je u granulama oblaganim kroz 10 ciklusa (debljina ovojnice $\sim 65 \text{ }\mu\text{m}$) ista koncentracija zabilježena nakon 2 h, a u granulama oblaganim kroz 20 ciklusa (debljina ovojnice $\sim 95 \text{ }\mu\text{m}$) nakon ca. 10 h otpuštanja.



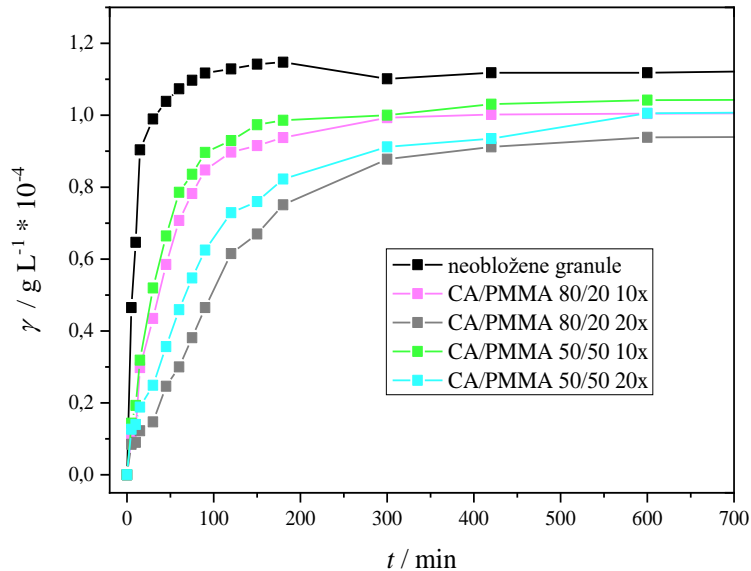
Slika 25. Profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene CA kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja.

Slika 26. prikazuje profile otpuštanja za granule gnojiva obložene mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PLA 50/50 kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja, za prvih 10 h otpuštanja. Porastom debljine polimernog filma, sporije je otpuštanje fosfora iz granula gnojiva obloženih ovim mješavinama. Nadalje, porastom udjela PLA u sustavu, krivulja je položajija, tj. otpuštanje fosfora je sporije.



Slika 26. Profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PLA 50/50 kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja

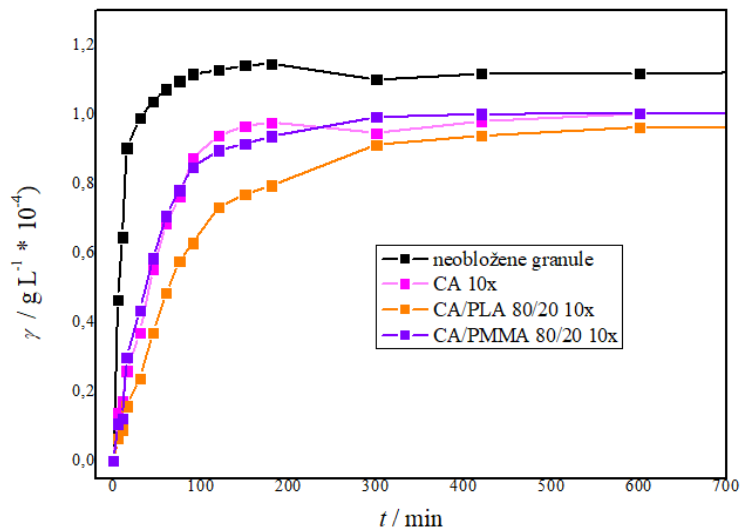
Profil otpuštanja za granule gnojiva obložene mješavinama CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja, za prvih 10 h otpuštanja, prikazan je na slici 27. U ovom slučaju, porastom udjela PMMA u sustavu, postiže se sporije otpuštanje fosfora. Također, veća debljina polimernog filma pridonosi sporijem otpuštanju aktivne tvari.



Slika 27. Profil otpuštanja za neobložene granule i granule obložene mješavinama CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 10 i kroz 20 ciklusa oblaganja

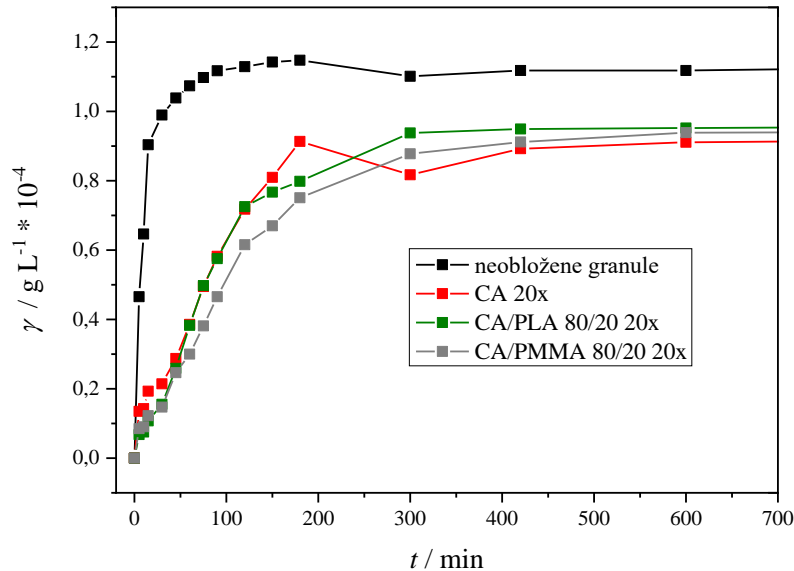
U nastavku su prikazani grafovi koji predstavljaju usporedbu otpuštanja fosfora korištenjem određenih polimernih sustava.

Na slici 28 prikazana je usporedba profila otpuštanja za granule obložene kroz 10 ciklusa oblaganja s CA te mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 80/20, kao i za neobložene granule za prvih 10 h otpuštanja. Mješavina CA/PLA 80/20 je pokazala najsporije, a CA najbrže otpuštanje fosfora, što se moglo i očekivati uzimajući u obzir samo kemijski sastav, tj. polarnost polimernog filma.



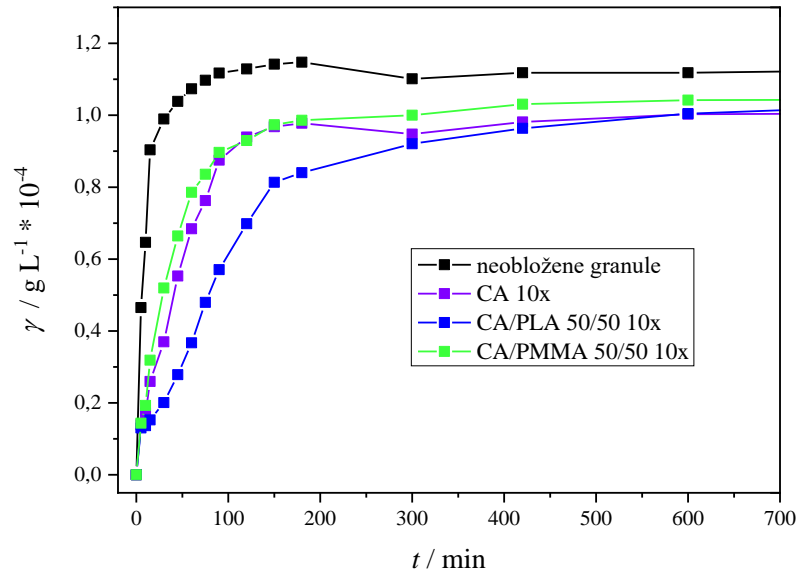
Slika 28. Usporedba profila otpuštanja fosfora za neobložene granule i granule obložene CA te mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 80/20 kroz 10 ciklusa oblaganja

Slika 29 prikazuje usporedbu profila otpuštanja za granule obložene kroz 20 ciklusa oblaganja s CA te mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 80/20, kao i za neobložene granule za prvih 10 h otpuštanja. U ovom slučaju, mješavina CA/PMMA 80/20 je pokazala najsporije otpuštanje fosfora. Najbrže otpuštanje fosfora postignuto je korištenjem mješavine CA/PLA 80/20. U ovom slučaju, pokazalo se da kemijski sastav polimernog filma ne utječe jedini na brzinu otpuštanja fosfora. Iako mješavina CA/PMMA 80/20 ima polarniji karakter od mješavine CA/PLA 80/20, pokazala je sporije otpuštanje fosfora. Razlog tome je doprinos kompaktnijeg sloja polimernog filma koji je dobiven korištenjem mješavine CA/PMMA 80/20.

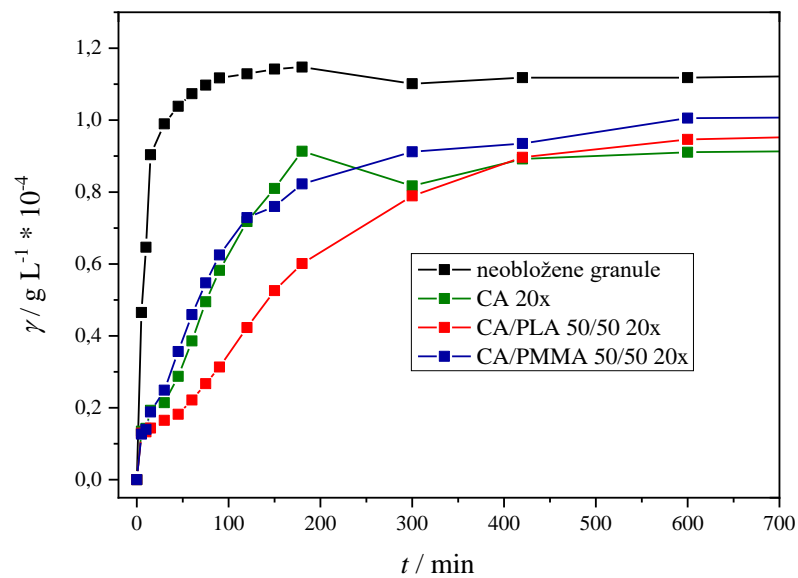


Slika 29. Usporedba profila otpuštanja fosfora za neobložene granule i granule obložene CA te mješavinama CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 80/20 kroz 20 ciklusa oblaganja

Na slikama 30 i 31 prikazane usporedbe profila otpuštanja za granule obložene kroz 10, odnosno kroz 20 ciklusa s CA te mješavinama CA/PLA 50/50 i CA/PMMA 50/50, kao i za neobložene granule, za prvih 10 h otpuštanja. Mješavina CA/PLA 50/50 je pokazala najsporije, a mješavina CA/PMMA 50/50 najbrže otpuštanje fosfora. Ovdje se vidi veći utjecaj kemijskog sastava tj. sporije otpuštanje je pokazala mješavina CA/PLA 50/50, za razliku od prethodnog primjera gdje se više istaknuo doprinos debljine i kompaktnosti nanesenog polimernog filma.

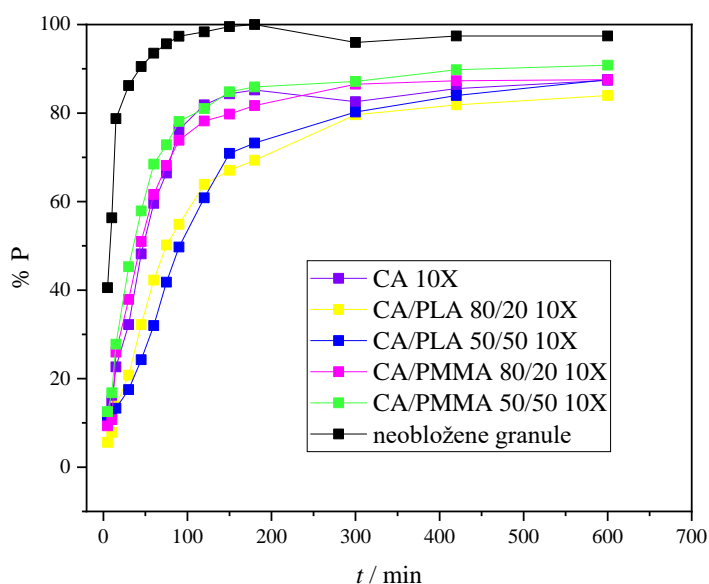


Slika 30. Usporedba profila otpuštanja fosfora za neobložene granule i granule obložene CA te mješavinama CA/PLA 50/50 i CA/PMMA 50/50 kroz 10 ciklusa oblaganja



Slika 31. Usporedba profila otpuštanja fosfora za neobložene granule i granule obložene CA te mješavinama CA/PLA 50/50 i CA/PMMA 50/50 kroz 20 ciklusa oblaganja

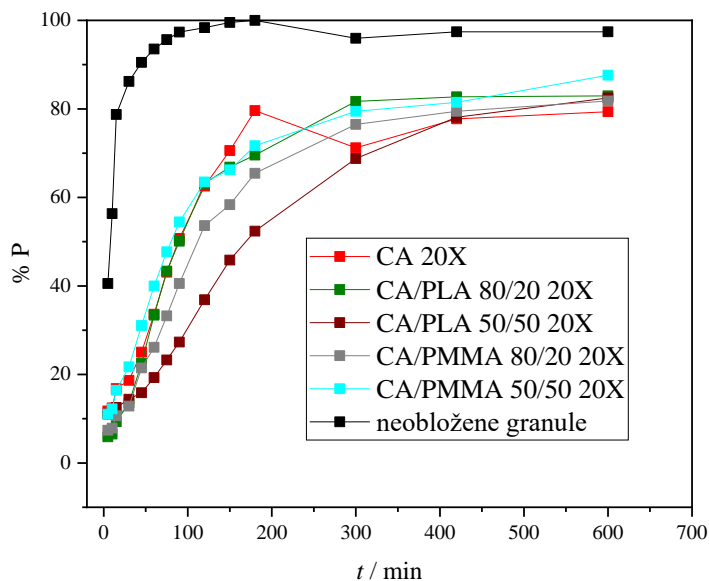
Na slici 32 je prikazan postotak oslobođenog fosfora iz granula gnojiva obložene CA te mješavinama CA/PLA 80/20, CA/PLA 50/50, CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 10 ciklusa oblaganja, za prvih 10 h otpuštanja. Kao što je već spomenuto, otpuštanje fosfora iz neobloženih granula gnojiva je gotovo nakon 3 h, tj. koncentracija oslobođenog fosfora postiže svoj maksimum. U prva 2 h praćenja, najsporije otpuštanje pokazala mješavina CA/PLA 50/50, iz kojeg je do tada je oslobođeno 60,8 % fosfora, dok je iz CA te mješavina CA/PLA 80/20, CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 oslobođeno 81,9 %, 63,9 %, 78,2 % i 89,0 % fosfora za 2 h otpuštanja.



Slika 32. Postotak oslobođenog fosfora iz neobloženih granula i granula obloženih CA te mješavinama CA/PLA 80/20, CA/PLA 50/50, CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 10 ciklusa oblaganja

Na slici 33 je prikazan postotak oslobođenog fosfora iz granula gnojiva obložene CA te mješavinama CA/PLA 80/20, CA/PLA 50/50, CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 20 ciklusa oblaganja, za prvih 10 h otpuštanja. Najsporije otpuštanje pokazao je sustav CA/PLA 50/50, iz kojeg je nakon 2 h otpuštanja oslobođeno 36,9 %, a nakon 10 h otpuštanja 82,5 % fosfora. CA te mješavine CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 50/50, nakon 2 h otpuštanja pokazali su

slične vrijednosti oslobođenog fosfora, koje su iznosile 62,6 %, 63,2 % i 63,5 %, dok je iz mješavine CA/PMMA 80/20 nakon 2 h oslobođeno 53,6 % fosfora.

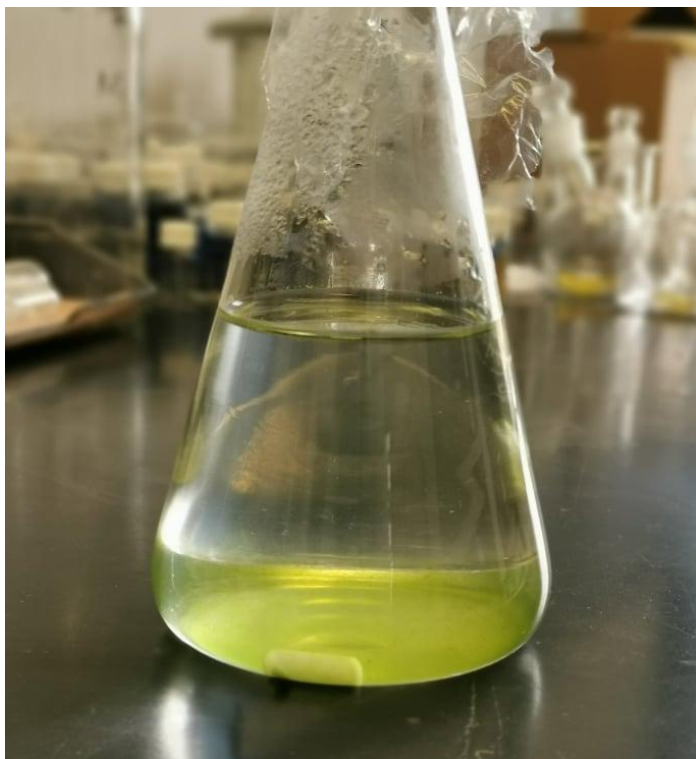


Slika 33. Postotak oslobođenog fosfora iz neobloženih granula i granula obloženih CA te mješavinama CA/PLA 80/20, CA/PLA 50/50, CA/PMMA 80/20 i CA/PMMA 50/50 kroz 20 ciklusa oblaganja

Daljnijim praćenjem otpuštanja fosfora (tablica 3) uočeno je da nakon 24 h (mješavine CA/PLA 50/50 i CA/PMMA 50/50), odnosno nakon 48 h otpuštanja (CA i mješavine CA/PLA 80/20 i CA/PMMA 80/20) dolazi do smanjenja koncentracije fosfora u otopini. Na slici 34. prikazana je tikvica u kojoj se nalaze granule gnojiva obložene jednim od sustava, nakon 14 dana praćenja oslobađanja fosfora. Uočava se zeleni talog, koji najvjerojatnije tvore bakterije koji su se u uvjetima praćenja oslobađanja fosfora pojavili u tikvicama. Na osnovu literaturnih podataka, pretpostavlja se da je do smanjenje koncentracije fosfora došlo djelovanjem bakterija, odnosno PAO organizmima (engl. *Polyphosphate-accumulating organisms* - organizmi koji akumuliraju fosfor). PAO organizmi smanjuju ili uklanjaju fosfor iz otopine nakupljajući ga u svojim stanicama u obliku polifosfata. Ovisno o koncentraciji otopljenog kisika i raspoloživog izvora ugljika (npr. natrijevog acetat) u vodi, nagomilavaju ili otpuštaju fosfat. Upravo se ovi organizmi koriste u sustavima za uklanjanje fosfora iz otpadnih voda [33].

Tablica 3. Koncentracije oslobođenog fosfora za navedene sustave nakon 1, 2, 7 i 14 dana otpuštanja

SUSTAV:	broj ciklusa oblaganja	koncentracija fosfora/ g L ⁻¹ *10 ⁻⁴			
		nakon 1 dana	nakon 2 dana	nakon 7 dana	nakon 14 dana
CA	10	1,12	1,033	0,858	0,855
	20	0,911	0,929	0,789	0,766
CA/PLA 80/20	10	0,978	1,029	0,856	0,893
	20	0,964	0,976	0,850	0,817
CA/PLA 50/50	10	1,084	0,889	0,910	0,899
	20	0,995	0,866	0,861	0,880
CA/PMMA 80/20	10	1,011	1,049	0,898	0,936
	20	0,946	0,947	0,869	0,882
CA/PMMA 50/50	10	1,047	0,916	0,936	0,906
	20	1,019	0,887	0,890	0,863



Slika 34. Pojava PAO organizma u vodi s granulama gnojiva

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je mogućnost poboljšanja profila otpuštanja aktivne tvari (fosfora) iz komercijalnog granuliranog gnojiva NPK 15-15-15 njegovim oblaganjem polimerima. Za tu namjenu korištene su otopine polimera: celuloznog acetate (CA), te mješavine CA i polikaktida (PLA), odnosno CA i poli(metil-metakrilata) (PMMA). Na početku su ispitane koncentracije polimera 1,4, 2, 3, 5, 7 i 10 mas. % u acetonu. Najprikladnija se pokazala koncentracija od 3 mas. % u acetonu pa je dalje rađeno s njom.

Komercijalno gnojivo NPK 15-15-15 ima dosta heterogenu raspodjelu veličine granula. U ovom radu odabrane su granule gnojiva veličinskog razreda 2,8 - 3,15 mm zbog najuže raspodjele veličina granula kao i dobivene najveće odvage nakon prosijavanja.

U svom uzorcima povećavanjem broja ciklusa oblaganja granula gnojiva polimerima, povećava se debljina polimernog filma, a hrapavost površine granula se mijenja.

Porastom udjela PLA i PMMA u mješavini s CA, dobiju se deblje polimerne ovojnice, homogenije površine

Najdeblji i najkompaktniji sloj polimernog filma, čija je površina ujedno i najhomogenija, nakon 10 i 20 ciklusa oblaganja, dobiveni su korištenjem mješavine CA/PMMA 50/50. Debljine polimernih filmova iznosile su ~ 95 μm kroz 10, odnosno ~ 200 μm kroz 20 ciklusa oblaganja.

Otpuštanje fosfora iz obloženih granula gnojiva praćeno je 14 dana, a najbrže otpuštanje se odvija tijekom prvih 10 sati procesa.

Porastom udjela PLA u CA/PLA mješavini uočeno je sporije otpuštanje aktivne tvari, dok je u CA/PMMA mješavini s porastom udjela PMMA uočeno brže otpuštanje aktivne tvari.

Najsporije otpuštanje fosfora iz granula gnojiva, pokazao je sustav CA/PLA 50/50, a postotak oslobođenog fosfora nakon 10 h iznosio je 82,49 %.

Nakon 24 h otpuštanja, koncentracija fosfora u otopini počinje se smanjivati što se, na osnovu literaturnih podataka, može pripisati pojavi PAO organizama koji koji se hrane fosforom.

6. POPIS KRATICA I SIMBOLA

CA – celulozni acetat

CRF – *controlled release fertilizer*

SRF – *slow release fertilizer*

PLA – polilaktid

PMMA – polimetilmetakrilat

DMF – dimetil formamid

SEM – pretražna elektonska mikroskopija (engl. *Scanning Electron Microscopy*)

PAO - *Polyphosphate-accumulating organisms*

m – masa

c - množinska koncentracija (mol L^{-1})

γ – masena koncentracija (g L^{-1})

A - apsorbancija,

I_0 - intenzitet upadnog svjetla,

I - intenzitet propuštenog svjetla,

ε - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$),

b - duljina uzorka kroz koji prolazi svjetlost

7. ŽIVOTOPIS

Igor Lukanović [REDACTED] Srednjoškolsko obrazovanje završio je u KŠC „Sv.Franjo“, općoj gimnaziji u Tuzli. 2014. godine upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Preddiplomski studij završava 2017. godine. Završni rad na temu „Fotofizička svojstva novih benzimidazol-1,2,3-triazol bis-heterocikla“ obranio je pod mentorstvom dr.sc. Lidije Furač, v.pred. Studentsku praksu odradio je na Institutu Ruđer Bošković na Zavodu za organsku kemiju i biokemiju. Iste godine upisao je diplomski studij Kemijskog inženjerstva, modul Kemijske tehnologije i proizvodi. Akademske godine 2017/2018. sudjelovao je na SMLKI 2018, XII. Susretu mladih kemijskih inženjera s temom „Pročišćavanje biodizela ekstrakcijom u mikrostrukturiranom uređaju“ u koautorstvu s Marijom Komljen i Martinom Koren. Već par godina radi kao demonstrator na kolegijima Opća kemija i Opća i anorganska kemija. Akademske godine 2018/2019. dobio je Stipendiju grada Zagreba za izvrsnost. Za rad “Uklanjanje imidakloprida iz simuliranih otpadnih voda naprednim oksidacijskim procesom “pod mentorstvom prof. dr. sc. Vesne Tomašić primio je Rektorovu nagradu 2019. godine.

8. LITERATURA

1. Liu, P., Tan, D., Xu, Y., Shen, Y., Liu, Z., Effects of fertilization methods of self-made wheat-specific controlled-release nitrogen fertilizer on fertilizer efficiencies, *Scientia Agricultura Sinica* 51 (2018) 3897-3908
2. Wu L., Liu M., Preparation and characterization of cellulose acetate-coated compound fertilizer with controlled-release and water-retention, *Polymers for Advanced Technologies*, **19** (2008) 785–792
3. Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2014): Osnovno o gnojivima i gnojidbi http://ishranabilja.com.hr/literatura/ishrana_bilja/Osnovno_o_gnojivima_i_gnojidbi.pdf Datum pristupa: 6.8.2019.
4. Vukadinović, V., Vukadinović, V., *Ishrana bilja*, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Poljoprivredni fakultet, Osijek, 2011.
5. Chen J., Lü S., Zhang Z., Zhao X., Li X., Ning P., Liu M., Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment, *Science of the Total Environment*, **613–614** (2018) 829–839
6. <https://icl-sf.com/global-en/article/an-introduction-to-controlled-release-fertilizers/> datum pristupa: 14.8.2019.
7. Vukadinović V., Bertić B., *Filozofija gnojidbe*, Studio HS Internet d.o.o., Osijek, 2013
8. Ćosić T., Mesić M., *Gnojiva i gnojidba*, interna skripta, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2008.
9. Lončarić Z., Karalić K., *Mineralna gnojiva i gnojidba ratarskih usjeva*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera Osijek, 2015.
10. <https://petrokemija.hr/hr-hr/Proizvodi-i-usluge/Gnojiva/Slozena-gnojiva/ArticleId/1116/oamid/680> datum pristupa: 11.8.2019.
11. M. E. Trenkel, *Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture*, 2nd Edition, International Fertilizer Industry Association, 2010.
12. Shaviv A., *Controlled release fertilizers*, IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers, Frankfurt, International Fertilizer Industry Association, Paris, 2005.

13. AlShamaileh E., Al-Rawajfeh A., Alrbaihat M., Mechanochemical Synthesis of Slow-release Fertilizers: A Review, *The Open Agriculture Journal*, **12** (2018) 11-19
14. <https://www.pthorticulture.com/en/training-center/pros-and-cons-of-using-controlled-release-fertilizers-in-the-greenhouse/> datum pristupa: 12.8.2019.
15. KuShaari K., Man Z., Basit A., Thanh T., Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer Babar Azeem, *Journal of Controlled Release*, **181** (2014) 11–21
16. Liu L., et al., A review: controlled release systems for agricultural and food applications, in: N. Parris, L.S. Liu, et al., (Eds.), *New Delivery Systems for Controlled Drug Release from Naturally Occurring Materials*, ACS Symposium series, **992** (2008) 265–281
17. <https://icl-sf.com/global-en/article/an-introduction-to-controlled-release-fertilizers/> datum pristupa: 09.08.2019.
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose_acetate datum pristupa: 14.8.2019.
19. Fischer, S., Thümmeler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, Fischer, K., Properties and Applications of Cellulose Acetate, *Macromolecular Symposia*, **262** (2008) 89-96
20. <https://www.pacetati.com/en/product-view/78> datum pristupa: 14.8.2019.
21. Alharbi K., Ghoneim A., Ebid A., ElHamshary H., El-Newehy M., Controlled release of phosphorous fertilizer bound to carboxymethyl starch-g-polyacrylamide and maintaining a hydration level for the plant, *International Journal of Biological Macromolecules* **116** (2018) 224-231
22. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=22431> datum pristupa 14.8.2019
23. Hrnjak - Murgić, Z., Karakterizacija materijala, (predavanja), Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015
24. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Reaction_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetics/Spectrophotometry) datum pristupa: 24.6.2019.
25. Hall J., Dobrovolskaia M., Patri A., Characterization of nanoparticles for therapeutics, *Nanomedicine*, **2** (2007) 789–803

26. <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori132.htm> datum pristupa: 23.06.2019
27. Gupta B., Revagadea N., Hilborn J., Poly(lactic acid) fiber: An overview, *Progress Polymer Science*, **32** (2007) 455–482
28. Bhat D., Kumar S., Biodegradability of PMMA Blends with Some Cellulose Derivatives, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, **14** (2006) 385–392
29. Trenkel E., *Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture*, International Fertilizer Industry Association, Paris, 1997
30. Leskovic M., predavanje_Karakterizacija površine, studij: Kemija i inženjerstvo materijala, Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala, FKIT, 2016.
31. http://www.accudynetest.com/polymer_surface_data/cellulose_acetate.pdf datum pristupa: 12.9.2019.
32. Mazidi M., Edalat A., Berahman R., Hossein F. S., Highly-Toughened Polylactide- (PLA-) Based Ternary Blends with Significantly Enhanced Glass Transition and Melt Strength: Tailoring the Interfacial Interactions Phase Morphology and Performance Macromolecules, *American Chemical Society*, **51** (2018) 4298-4314
33. Mino T., van Loosdrecht M., Heijnen J.J., Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process, *Water Environment Research*, **32** (1998) 3193-3207.