


STRATEGIJA KONTROLISANOG OTPUŠTANJA AGROHEMIKALIJA PRIMENOM POLIMERNIH MATERIJALA


Ljiljana Tanasić^{1*}, Vesna Teofilović², Vojislav Tomić¹, Nemanja Stošić¹, Jelena Tanasić²

¹Akademija strukovnih studija Šabac, Srbija Odsek za poljoprivredno-poslovne studije i turizam

²Univerzitet u Novom Sadu, tehnološki fakultet Novi Sad, Srbija



Poljoprivreda ima značajan doprinos zdravlju, ishrani i ekonomskom razvoju. Sa ciljem povećanja prinosa poboljšana je kvaliteta semena, povećana primena đubriva i pesticida i primena napredne poljoprivredne mehanizacije. Međutim, prekomerna upotreba pesticida i drugih agrohemijskih sredstava dovodi do erozije tla, zasićenja, iscrpljivanja zemljišta i zagađenja okoline, životne sredine.



Održiva poljoprivreda je način proizvodnje koji je usredsređen na upotrebu prirode za proizvodnju hrane bez njenog oštećenja. **Važan fokus u poljoprivredi je zadovoljavanje potreba biljaka u makronutrijentima (N, P, K, Ca, Mg, S) i mikronutrijentima (B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni i Zn) i njihova zaštita od korova, bolesti, od štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama.** Hranjivi sastojci često nisu dostupni u okolini u dovoljnim količinama, tako da je neophodno potpomoći rast biljaka uz pomoć agrohemijskih sredstava, putem đubriva, zaštiti je od korova, bolesti i insekata putem herbicida i pesticida.



Sulfur deficiency (S),
late stage



Zinc deficiency (Zn),
early stage



Zinc deficiency (Zn),
progression



Zinc deficiency (Zn),
late stage



Manganese deficiency (Mn),
early stage



Manganese deficiency (Mn),
progression



Manganese deficiency (Mn),
late stage



Iron deficiency (Fe),
early stage



Iron deficiency (Fe),
progression




Iron deficiency (Fe),
late stage

S druge strane, kako se znanje o životnom ciklusu agrohemikalija povećavalo, došlo je zabrinutosti zbog nepoželjnog uticaja na životnu sredinu, uključujući procese bioakumulacije u hrani i potencijalnu kontaminaciju susjednih ekosistema.



Da li ste znali?

- Da se u Zapadnoj Evropi, svaki hektar u proseku prska četiri puta godišnje (žitarice 5-6 puta, povrće 8 puta, i voće 12-18 puta). Pojedine vlade, npr. Danske i Holandije, donele su mere za smanjenje upotrebe pesticida za 50%.
- Da se u praksi retko kada prska samo jednom vrstom hemijskog preparata, već se zbog uštede, istovremeno obavlja višenamensko prskanje (npr. fungicidima i insekticidima), u koju svrhu se meša više vrsta hemikalija. Kako izračunati karence i tolerancije ovih štetnih "koktela", kao i predivideti njihovo delovanje na ljude i ponašanje u ekosistemu?



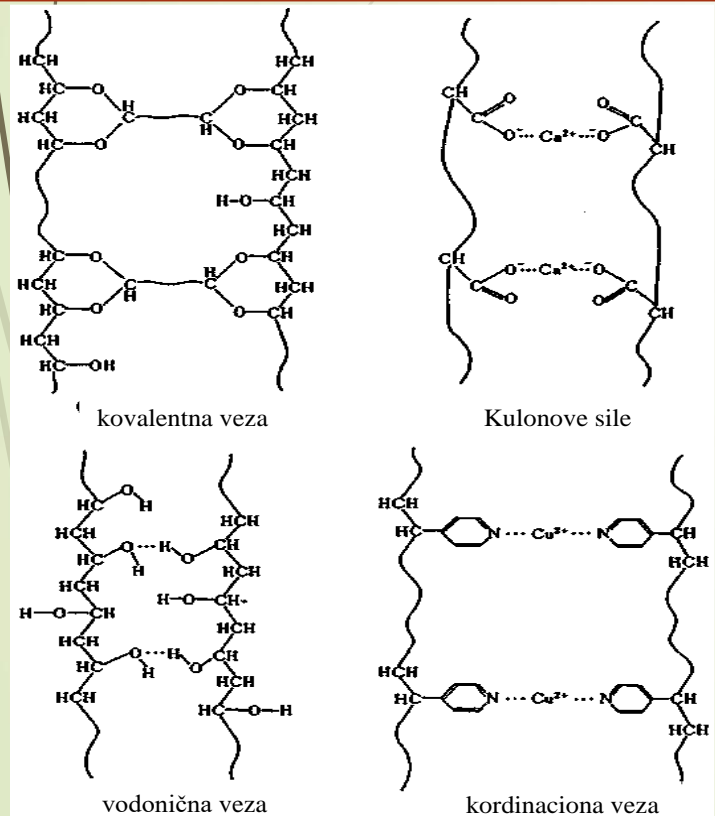
Kako bi se izbeglo nepotrebno zagađenje tla tokom poljoprivredne proizvodnje, a da nam raste zdrava i kvalitetna biljka, sa dobrim prinosom, neophodan je razvoj novih načina zaštite biljaka od bolesti i štetočina, kao i snabdevanja biljaka nutrijentima potrebnim za rast i razvoj.

Jedan od načina rešavanja problema jeste razvoj polimernih nosača agrohemikalija, koji imaju ulogu da kontrolisano otpuštaju samo potrebne količine željenih hranjivih sastojaka, odnosno poboljšano rasprostiranje kapljica aktivne materije, čime se uvećava dispozicija tečnosti za prskanje na površinu lista. Tako da nema nepotrebno kontaminiranja zemljišta i same biljke prevelikom količinom hemikalija.

Prilikom „punjenja“ polimera agrohemikalijama treba uzeti u obzir fizičke procese (poput kontrole brzine otpuštanja, temperaturu) , kao i hemijske mehanizme (kako je hemikalija stabilizovana unutar polimerne matrice), što daje mogućnost izbora odgovarajućeg nosača za odabranu aktivnu materiju. Polimerni materijali koji se koriste za tu namenu su **gelovi - hidrogelovi**

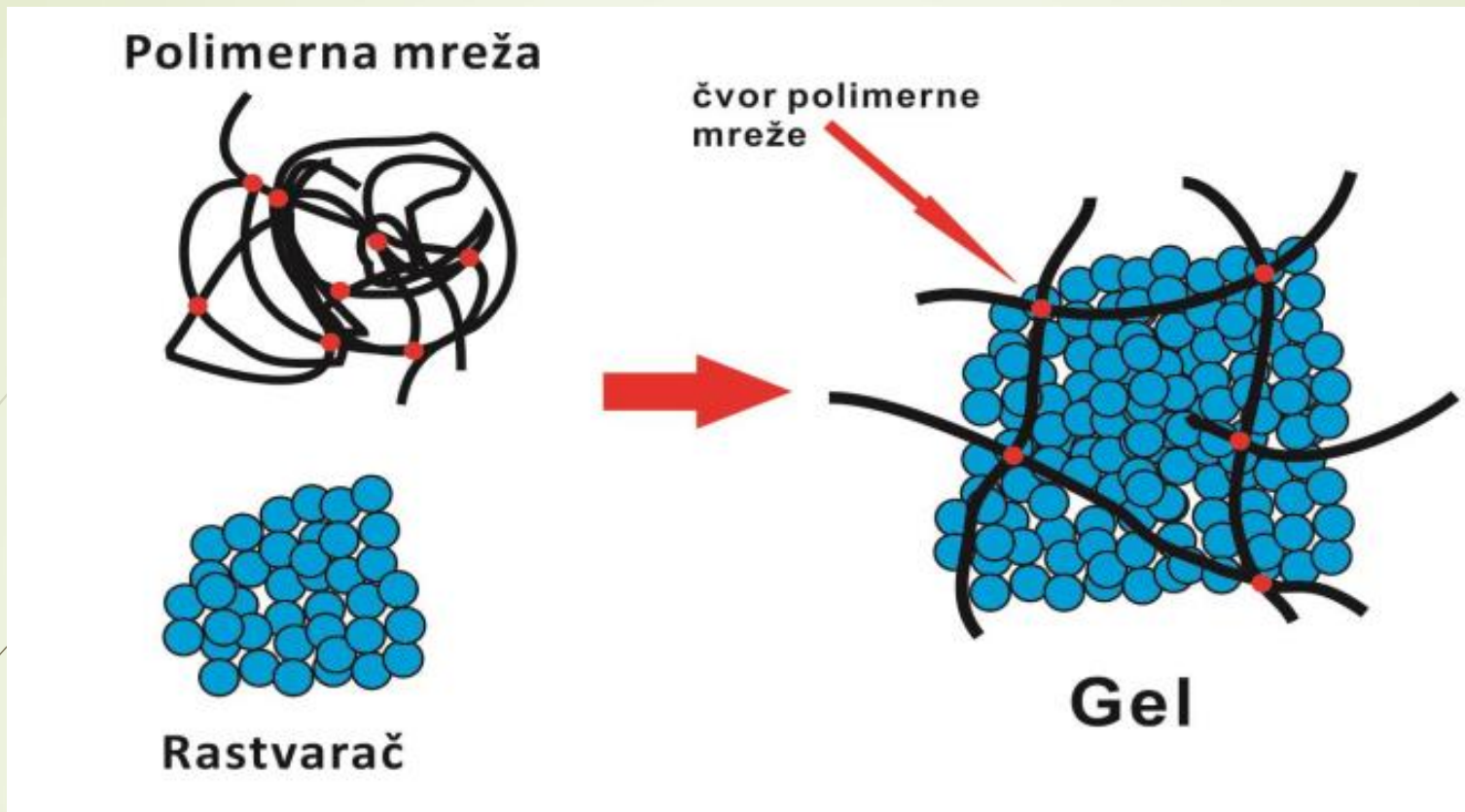


Hidrogelovi, odnosno polimerne mreže, su trodimenzionalno umreženi makromolekulski lanci. Bitna karakteristika polimernih mreža je da se ne mogu rastvarati, već isključivo bubre u prisustvu rastvarača. Ako je rastvarač voda, onda je reč o hidrogelovima, ako je rastvarač neka nepolarna organska supstanca, radi se o liogelovima.




Slika. Šematski prikaz hemijskog i fizičkog umrežavanja

Proces bubrenja polimernih mreža u najvećoj meri zavisi od gustine umreženja i hemijske prirode polimera, odnosno od prisustva hidrofilnih funkcionalnih grupa (kao što su hidroksidna, karboksilna, amidna, sulfo) u polimernom lancu. Na bubrenje, takođe, utiče i ravnoteža između privlačnih i odbojnih sila između naelektrisanih delova polimernog lanca kao i priroda rastvarača .



Slika 1. Šematski prikaz bubrenja polimernih mreža u rastvaračima


Kada suv hidrogel stupi u kontakt sa vodom, molekuli vode prvo hidratišu najpolarnije hidrofilne grupe, kao i jonske grupe sa kojima mogu da formiraju vodoničnu vezu. Na vreme geliranja, odnosno prodiranja rastvarača u masu polimera može da utiče i kristalnost polimera, odnosno njegovo uređenje.



Zbog krte i krute strukture kristalnih zona i male elastičnosti, hidrogelovi mogu sporo da bubre i da bi dostigli ravnotežni stepen bubrenja potrebno je vreme koje se izražava satima ili danima. Iako je ovakav, sporiji način bubrenja koristan u mnogim oblastima njihove primene, postoje situacije kada je potrebno znatno kraće vreme dostizanja maksimalnog bubrenja hidrogela. Tako je počeo razvoj nove generacije hidrogelova, koji se nazivaju SUPERAPSORBUJUĆI hidrogelovi i oni do ravnotežnog stepena bubrenja mogu da stignu za svega nekoliko minuta.


Ovi polimeri mogu uneti i zadržati veliku količinu vode i u vodi rastvorenih supstanci bez rastvaranja i gubitka strukturnih karakteristika. Zbog ovih svojstava, oni imaju široku primenu u različitim oblastima (u biotehnici, medicini, poljoprivredi, kod prečišćavanju voda, procesu separacije). **Prirodna zamena za efekat botoksa je hidrogel maska sa biopeptidima.**





Čestice SAP mogu se smatrati kao "minijturni rezervoari vode" u tlu. Voda će se iz tih rezervoara uklanjati prema potrebama korena biljaka na osnovu osmotske razlike u pritisku. Hidrogelovi deluju i kao sistemi kontrolisano oslobađanja supstanci tako što favorizuju unos nekih hranljivih sastojaka, zadržavaju ih i odlažu njihovo rastvaranje.

SAP se takođe mogu koristiti i kao zadržavajući materijali u obliku semenskih aditiva, kao prevlake semena i za imobilizaciju regulatora rasta biljaka ili kontrolisano oslobađanje zaštitnih sredstava.



SAP se mogu koristiti i za sporo oslobađanje đubriva u tlu. Prilikom sinteze vrši se kombinacija grupa polivinil alkohola sa fosfornom kiselinom (H_3PO_4) putem esterifikacije. U ovom slučaju, materijal ima svojstvo ne samo da upija i zadržava vodu, već i da oslobađa fosfatno đubrivo (79% materijala za 28 dana).

Mehanizam oslobađanja može se objasniti nabubrenošću hidrogelskog materijala kada je uronjen u vodu, kao što je hidroliza visećih fosfatnih grupa polimerne mreže. Sledstveno tome, rastvorene fosfatne grupe su difundirale iz hidrogela zbog razliku gradijenta koncentracije unutar i izvan materijala.


Herbicidi se takođe koriste kao grupe zakačene na polimer.

Biološka i hemijska svojstva agrohemikalija i njihove fizičko-hemijske interakcije, kao osobine polimera, određuju izbor pogodnog sistema za sporo ili kontrolisano otpuštanje.

Tablica 1. Agrohemikalije i polimeri koji se koriste za jedinjenja s kontrolisanim oslobađanjem

Agrochemical	Polymer
Urea đ	Chitosan
	Polyhydroxybutyrate (phb), ethyl cellulose
	Polyethylene, polyvinyl acetate, polyurethane, polyacrylic, polylactic acid
KH_2PO_4 đ	Chitosan, gellan gum
NPK -dubrivo	Chitosan
	Cellulose, natural gum, rosin, waxes
	Paraffins, ester copolymers, urethane composites, epoxy, alkide resins, polyolefines,
$\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$ (monokalcijum fosfat)	Chitosan
KNO_3 đ	Chitosan
	Chitosan-clay (montmorillonite)
	Xanthan

Agrochemical	Polymer
Paraquat ($[(C_6H_7N)_2]Cl_2$) herb	Alginate, chitosan
Hexazinone ($C_{12}H_{20}N_4O_2$) herb	Chitosan – clay
Clopyralid ($C_6H_3Cl_2NO_2$) herb	(montmorillonite)
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4,5-Trichloro- phenoxyacetates	Polysaccharides Albumin
Validamycin ($C_{20}H_{35}NO_{13}$) fungi	Polystyrene, polyacrylamide, polymethylacrylate, polyamides, polyesters,
Bifenthrin ($C_{23}H_{22}ClF_3O_2$) insekt	Polyanhydrides, polyurethanes, amino resins, polycyanoacrylates



Polimeri koji se najčešće koriste za kapsuliranje agrohemičija su gelovi na bazi akrilamida, polietilena, polisaharidi, materijali na bazi celuloze, kopolimeri estera vinil-akrilne kiseline i kopolimeri ciklopentadiena sa gliceril esterima nezasićene masne kiseline. Prvobitno su se kao nosači za kontrolisano oslobađanje agrohemičija koristili materijali na osnovu sintetskih polimera. Ipak, dug period razgradnje sintetskih polimera, uticao je na to da se istraživači okrenu ka razvoju biorazgradivih polimernih kompozita za kontrolisano oslobađanje agrohemičija.

