

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA
INDUSTRIALE**

**I fertilizzanti a rilascio controllato: possibile utilizzo del
chitosano in agricoltura**

Relatore:

Prof. Paolo Centomo

Laureanda:

Fabbri Valentina

Anno accademico 2023/2024

Sommario

1.	INTRODUZIONE	1
2.	SCOPO DELLA TESI	2
3.	L'ORIGINE E LA STRUTTURA DEL CHITOSANO	3
4.	PRINCIPALI APPLICAZIONI DEL CHITOSANO IN AGRICOLTURA	5
4.1	Il chitosano come promotore di crescita delle piante e ammendante per il terreno	5
4.2	Il chitosano e il trattamento post-raccolta	5
4.3	Il chitosano come agente per il trattamento fogliare	7
4.4	Il chitosano come agente anti-patogeno	7
4.5	Il chitosano e la rimozione di metalli pesanti	8
4.6	Il chitosano usato per ricoprire i semi	8
5.	IL CHITOSANO E I FERTILIZZANTI A RILASCIO CONTROLLATO	9
5.1	Definizione dei fertilizzanti a rilascio controllato	9
5.2	I vantaggi dei fertilizzanti a rilascio controllato	10
5.3	Gli svantaggi dei fertilizzanti a rilascio controllato	11
5.4	Classificazione dei fertilizzanti a rilascio controllato	11
5.5	Meccanismo di rilascio	12
5.6	Tecniche di rivestimento	13
5.7	Materiali di rivestimento	14
5.7.1	Rivestimenti a base di materiali inorganici	15
5.7.2	Rivestimenti a base di polimeri sintetici	15
5.7.3	Rivestimenti a base di polimeri naturali	16
6.	UTILIZZO DEL CHITOSANO COME MATERIALE DI RICOPRIMENTO PER I FERTILIZZANTI A RILASCIO CONTROLLATO	17
7.	CONCLUSIONE	20
8.	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21

1. INTRODUZIONE

Secondo il rapporto del Population Reference Bureau (PRB), si prevede che la popolazione mondiale raggiungerà 8,1 miliardi nel 2025 e 9,7 miliardi nel 2050 [1]. Di conseguenza, secondo l'Organizzazione delle Nazioni Unite per l'alimentazione e l'agricoltura (FAO), a causa dell'aumento della popolazione mondiale la domanda complessiva di cibo aumenterà di almeno il 60% entro il 2030 [2]. Il settore agricolo svolge da sempre un ruolo fondamentale nella riduzione e nella prevenzione della fame, collegando la crescita demografica alla ricerca di strategie per aumentare la produzione alimentare. Una delle principali strategie per l'aumento della produttività agricola è l'uso dei fertilizzanti "intelligenti" [1].

Tra i tre macronutrienti richiesti dalle piante vi sono azoto, fosforo e potassio (NPK), e di questi l'azoto è il più importante ed essenziale per la crescita delle piante. L'urea è il fertilizzante a base di azoto più comunemente utilizzato a causa del suo elevato contenuto di azoto (46% in peso) e del suo basso costo [3]. L'urea, prima di essere assorbita dalla pianta, subisce reazioni di idrolisi (*Figura 1*), e il carbonato d'ammonio che si forma si decompone in ammoniaca ed anidride carbonica. L'ammoniaca reagisce quindi con l'acqua per produrre il catione ammonio. Particolari batteri ossidano lo ione ammonio prima a nitrito (in cui l'atomo di azoto ha numero di ossidazione +3) e poi in nitrato (in cui l'atomo di azoto ha numero di ossidazione +5) [4].

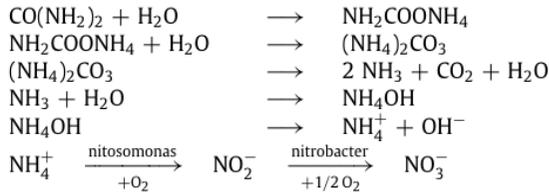


Figura 1: Conversione dell'urea in presenza di acqua e opportuni ceppi batterici [4]

I fertilizzanti convenzionali sono facilmente accessibili alle piante, ma vengono degradati o lavati via dall'acqua nelle falde acquifere. I fertilizzanti convenzionali e gli altri prodotti agrochimici hanno una bassa efficacia per le piante a causa di fenomeni come la lisciviazione, la degradazione microbica, la fotolisi e la volatilizzazione [2]. Ad esempio, durante il processo di decomposizione dell'urea, in cui viene prima idrolizzata e poi trasformata in carbonato d'ammonio, parte dell'urea evapora prima di essere idrolizzata a ioni ammonio. La perdita di azoto durante la decomposizione dell'urea è influenzata dalla temperatura e dal pH del terreno [4]. La produzione di

fertilizzanti a base di azoto rappresenta circa l'1% del consumo energetico mondiale ed è responsabile di circa l'1,2% delle emissioni globali di anidride carbonica antropogeniche che rafforzano gli effetti del cambiamento climatico. Inoltre, l'uso improprio di fertilizzanti porta al degrado, all'acidificazione, alla salinizzazione, alla contaminazione da metalli pesanti dei suoli e all'eutrofizzazione delle fonti d'acqua dolce [3], [5]. La quantità di nutrienti assorbita nel terreno rispetto ai nutrienti assorbiti dalla pianta può avere un impatto sulla resa, sull'ambiente e sul microbioma. Pertanto, è necessario sviluppare nuovi mezzi per garantire soluzioni ecocompatibili e sostenibili per la gestione del suolo e la produzione agricola [2].

2. SCOPO DELLA TESI

La scelta di scrivere una Tesi sui fertilizzanti a rilascio controllato è motivata dalla consapevolezza dell'impatto negativo che hanno i fertilizzanti a livello ambientale.

In questa Tesi saranno presentate le caratteristiche dei fertilizzanti a rilascio controllato, le applicazioni e le diverse tipologie. In particolare, i fertilizzanti a rilascio controllato che consistono in granuli ricoperti da un polimero idrofobico o fertilizzanti composti da materiale attivo disperso all'interno di una matrice.

Per produrre tale tipologia di fertilizzanti a rilascio controllato può essere usato il chitosano, un polimero biocompatibile. Il chitosano viene usato come materiale di ricoprimento nei fertilizzanti a rilascio controllato, ma trova anche molteplici altre applicazioni in agricoltura. La compatibilità del chitosano con l'ambiente e la sua caratteristica biodegradabilità migliorano l'efficienza dell'uso dei nutrienti e riducono l'inquinamento ambientale.

3. L'ORIGINE E LA STRUTTURA DEL CHITOSANO

La chitina e il chitosano sono polimeri naturali molto abbondanti in natura, e presentano proprietà eccellenti come la biodegradabilità, la biocompatibilità e l'atossicità. La chitina ($C_8H_{13}NO_5$)_n è il secondo polisaccaride naturale più diffuso dopo la cellulosa, ed è composto da più unità di N-acetil-D-glucopiranosammina legate insieme tramite legami 1,4 β-glicosidi. La chitina ha una struttura molto simile alla cellulosa, con la differenza che presenta un gruppo ammidico al posto di un gruppo ossidrilico sull'atomo di carbonio C2. Poiché la chitina, attraverso il processo di deacetilazione, può essere convertita in chitosano, quest'ultimo viene definito anche come "chitina deacetilata". Il chitosano è costituito da monomeri di 2-ammino-2-deossi-D-glucopiranosio collegati da legami 1,4 β-glicosidi (*Figura 2*) [6]. Durante il processo di deacetilazione, il gruppo acetile presente nella chitina viene convertito in un gruppo amminico. Tuttavia, la deacetilazione della chitina non è quasi sempre completa e la quantità di gruppi acetili residui è chiamata anche grado di acetilazione (DA). In particolare, quando il DA è inferiore al 50%, il polimero è detto chitosano ed è solubile in soluzioni acquose acide [7]. La deacetilazione della chitina per produrre chitosano è generalmente eseguita con tre diversi metodi: metodi chimici (trattamento basico a caldo), microbici e metodi basati su enzimi [2].

Il chitosano presenta un gruppo amminico sull'atomo di carbonio C2 che presenta un valore di pKa attorno a 6.5. Di conseguenza, a pH inferiori di 6.5, ossia in condizioni acide, il polimero possiede una carica netta positiva che permette la formazione di legami di natura ionica con molecole o superfici cariche negativamente. I gruppi amminici e idrossilici (in particolare quello sull'atomo di carbonio C6) possono essere ulteriormente modificati per dare specie anfoteriche di chitosano. Grazie a tali gruppi funzionali il chitosano risulta chimicamente più reattivo rispetto alla chitina. [8]

Le molecole di chitosano possono formare una quantità molto elevata di legami a idrogeno sia inter- che intramolecolari e perciò la struttura risulta essere fortemente stabilizzata e impaccata. Il chitosano risulta quindi difficile da sciogliere, se non a pH acidi, perché possiede gruppi amminici primari che possono essere protonati a pH minori della pKa. Quando il pH supera la pKa i gruppi amminici non sono protonati e il polimero risulta insolubile. Il chitosano, in particolare, è solubile in acidi organici come l'acido acetico, l'acido formico, l'acido L-glutammico, l'acido lattico e l'acido succinico. [7]

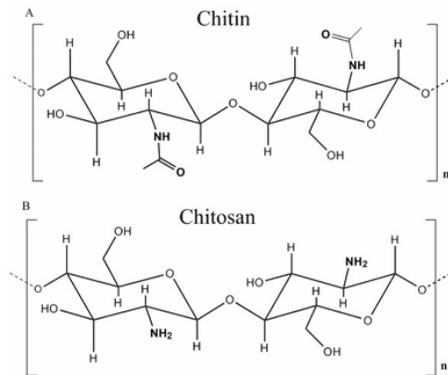


Figura 2: Struttura di chitina e chitosano [8]

La chitina che viene usata per produrre il chitosano è contenuta prevalentemente nei gusci dei crostacei marini e dei molluschi come granchi, aragoste, gamberetti, krill e calamari. Perciò, la chitina e il chitosano vengono prodotti commercialmente a partire dagli scarti dell'industria dei frutti di mare. L'esoscheletro dei crostacei è composto infatti da circa il 20-30% di chitina, dal 30% di proteine e da circa il 50% di carbonato di calcio. Perciò gli scarti dei crostacei vengono prima lavati, macinati e setacciati; la polvere ottenuta subisce quindi un processo di demineralizzazione (mediante trattamento con acido cloridrico, HCl) e in seguito un processo di deproteinizzazione (mediante trattamento con idrossido di sodio, NaOH): si ottiene così la chitina che attraverso un processo di deacetilazione viene trasformata in chitosano.

Le proprietà fisiche, chimiche e biologiche di chitina e di chitosano dipendono dal grado di deacetilazione (DD) e dalla distribuzione del peso molecolare, che dipendono a loro volta dalle fonti di chitina e dal metodo di lavorazione. Infatti, il DD e il DA influenzano sia le caratteristiche chimico-fisiche che la degradabilità. [9]

4. PRINCIPALI APPLICAZIONI DEL CHITOSANO IN AGRICOLTURA

Il chitosano viene utilizzato in moltissimi campi come, ad esempio, nel trattamento delle acque reflue, in ambito biomedico, nell'industriale alimentare, nell'elettrochimica e nell'agricoltura. Soprattutto in agricoltura può essere utilizzato per molti scopi. [2]

4.1 Il chitosano come promotore di crescita delle piante e ammendante per il terreno

Il chitosano è un ottimo promotore della crescita delle piante. Un esempio interessante viene presentato nello studio di Rahman et al. [10], in cui il chitosano è stato sintetizzato dai gusci dei gamberi tramite irraggiamento gamma della chitina e successivo trattamento alcalino. È stato dimostrato che sottoponendo il chitosano a radiazioni gamma, il suo peso molecolare diminuisce e aumenta di conseguenza la solubilità in acqua; il materiale così ottenuto è stato usato per valutare la capacità di stimolazione della crescita degli spinaci del Malabar. La soluzione è stata spruzzata sulle piante campione ed è stata studiata la crescita delle piante: in questo studio il chitosano irradiato con una dose di 30kGy ha aumentato la crescita del 60% rispetto alle piante trattate con il chitosano tal quale. Ciò conferma che il chitosano, se irradiato, può indurre una maggiore crescita delle piante, grazie alla presenza del gruppo amminico che può fungere da fonte di azoto nelle diverse vie metaboliche dei vegetali. [10]

È importante considerare anche come il chitosano sia un ammendante, ovvero sia in grado di migliorare il terreno dal punto di vista nutritivo. Infatti, essendo un polisaccaride, il chitosano riesce a stimolare l'attività di microrganismi giovievoli per il terreno come: i *Bacillus*, lo *Pseudomonas Fluorescens*, gli actinomiceti, le micorrize e i rizobatteri. [11]

4.2 Il chitosano e il trattamento post-raccolta

Il chitosano gioca un ruolo importante nel trattamento post raccolta dei frutti. È stato osservato infatti che il chitosano lega grassi e colesterolo e ha proprietà antiossidanti e antimicrobiche. Grazie alle sue caratteristiche e alla capacità di formare film, esso viene utilizzato come rivestimento per conservare più a lungo la frutta e la verdura. Poiché le malattie post-raccolta causate da funghi patogeni provocano gravi perdite di frutta e verdura, l'uso del chitosano e dei

suoi derivati è una soluzione atossica e naturale, a differenza dei conservanti e fungicidi sintetici che sono dannosi per la salute umana. [12]

Esistono tecniche a singolo rivestimento in cui uno strato sottile viene applicato sulla superficie degli alimenti per proteggerli da danni meccanici, fitochimici e microbiologici, inibendo così la perdita di acqua, il deterioramento e la crescita microbica (dopo la raccolta frutta e verdura marciscono facilmente a causa dell'attività di microrganismi deterioranti). Oltre alle tecniche a singolo strato, sono state sviluppate tecniche di deposizione elettrostatica strato su strato (*layer-by-layer, LBL*). Tali tecniche consistono nell'immergere il cibo in una miscela liquida contenente composti di carica opposta, ad esempio chitosano e carbossimetilcellulosa. I rivestimenti LBL sono semplici, economici e versatili e vengono applicati a frutti come papaya, ananas, melone, agrumi e fragole. [13]

Il chitosano svolge una duplice azione sia sull'ospite che sul patogeno e, i meccanismi alla base delle attività antimicrobiche sono molteplici. È necessario considerare che i gruppi amminici del chitosano sono carichi positivamente e si legano all'acido sialico associato alle glicoproteine nella membrana cellulare, ostacolando di conseguenza il flusso di sostanze microbiche. Infatti, il chitosano essendo carico positivamente permette l'adsorbimento sulla membrana cellulare di sostanze negative che disturbano le attività fisiologiche dei microrganismi, causandone la morte.

Inoltre, il chitosano oligomero è in grado di penetrare nelle cellule dei microrganismi, impedendone la proliferazione e inibendo la trascrizione del DNA in RNA. Bisogna tenere presente che il chitosano funge anche da agente chelante: infatti, legandosi selettivamente ai metalli può inibire la crescita microbica.

Il chitosano ad alto peso molecolare permette la formazione di uno strato polimerico impermeabile sulla superficie della cellula che ha un duplice effetto: altera la permeabilità cellulare bloccando l'ingestione di nutrienti e innesca la secrezione intracellulare di specie reattive dell'ossigeno (ROS) che portano alla morte cellulare. [14]

4.3 Il chitosano come agente per il trattamento fogliare

Il chitosano e la chitina vengono usati come agenti di trattamento fogliare. Grazie all'utilizzo della microscopia elettronica a scansione (SEM) e alle analisi istochimiche è stato dimostrato che in seguito al trattamento con il chitosano gli stomi delle foglie si chiudono. Come conseguenza il tasso di traspirazione diminuisce e la pianta riesce a salvaguardare maggiormente l'acqua. [11], [15]

4.4 Il chitosano come agente anti-patogeno

È importante considerare anche la caratteristica del chitosano di agire come un agente anti-patogeno. Esso, infatti, esibisce una varietà di attività antimicrobiche che dipendono dal tipo di chitosano, dal suo grado di polimerizzazione, dall'ospite, dalla composizione chimica e nutritiva dei substrati e dalle condizioni ambientali. In base al suo peso molecolare il chitosano è in grado di sopprimere le infezioni virali, nonché di inibire la crescita di un'ampia gamma di batteri. Ad esempio, i sali d'ammonio quaternari del chitosano, come N,N,N-trimetilchitosano o N-propil-N,N-dimetilchitosano sono in grado di inibire lo sviluppo di batteri come l'*Escherichia Coli*, soprattutto in terreni acidi.

È stato osservato che dopo aver penetrato i tessuti vegetali, le nanoparticelle di chitosano si legano saldamente agli acidi nucleici dei virus e dei batteri, causando danni e inibizioni selettive, fino ad inattivare la sintesi dell'mRNA durante il processo di replicazione.

È stata inoltre documentata un'attività fungicida del chitosano: esso, infatti, mostra un effetto inibitorio sulla germinazione e sulla crescita delle ife dei funghi patogeni.

Il chitosano, inoltre, quando applicato ai tessuti vegetali è in grado di agglutinare intorno ai siti di penetrazione, isolando così il sito e formando una barriera fisica che impedisce al patogeno di diffondersi e invadere i tessuti sani. Il chitosano è anche in grado di legare vari materiali portando rapidamente la pianta alla guarigione delle ferite. [11]

4.5 Il chitosano e la rimozione di metalli pesanti

In virtù delle sue proprietà chelanti il chitosano può essere usato per la bonifica dai metalli pesanti, come ad esempio l'arsenico. Infatti, da secoli l'arsenico è spiacevolmente noto per la sua tossicità nei confronti dell'uomo e riuscire a rimuoverlo in modo facile dall'ambiente permette di evitare possibili contaminazioni di acqua, suolo e colture. Il chitosano ha un comportamento cationico in condizioni acide (*Paragrafo 3*) ed è quindi in grado di rimuovere le forme anioniche dei metalli pesanti. Più spesso però il chitosano grezzo, viene sostituito per questo scopo dai suoi derivati, ottenuti attraverso modificazioni chimiche o immobilizzandolo su supporti insolubili.

Infatti, il chitosano opportunamente modificato risulta più stabile al pH ottimale per la rimozione dell'arsenico e aumenta la superficie adsorbente in modo da esporre un numero più elevato di siti attivi. Per aumentare la capacità di adsorbimento dell'arsenico, le sfere di chitosano possono essere impregnate con ioni metallici come ferro o molibdeno o dal biossido di titanio, noti per formare complessi con gli ioni arseniato e per essere affini al chitosano. [16]

4.6 Il chitosano usato per ricoprire i semi

È stato dimostrato inoltre che il ricoprimento dei semi con il chitosano ne aumenta la resistenza a determinate malattie e aumenta l'intervallo di temperatura adatto alla germinazione, evitando così che le basse temperature causino danni al seme. Il chitosano usato per ricoprire i semi può aumentare la velocità di germogliazione (o germinazione, è la prima fase di sviluppo della pianta), l'altezza del germoglio e la lunghezza delle radici. Inoltre, può alterare la permeabilità relativa della membrana plasmatica, aumentando le concentrazioni intracellulari di zuccheri solubili e di prolina. Infine, il chitosano può incrementare l'attività degli enzimi perossidasi che svolgono il ruolo di antiossidanti. [11], [17]

5. IL CHITOSANO E I FERTILIZZANTI A RILASCIO CONTROLLATO

I fertilizzanti a rilascio controllato (CRF) sono un approccio efficace per fornire tutti i nutrienti essenziali alle piante per la loro crescita. Essi riducono al minimo i rischi ambientali e la perdita di nutrienti. Il chitosano, essendo un polimero di origine biologica, è particolarmente adatto per la produzione di tale tipo di fertilizzanti. [2]

5.1 Definizione dei fertilizzanti a rilascio controllato

Poiché l'uso dei fertilizzanti nei sistemi di produzione agricola è inevitabile, è necessario sviluppare sistemi più sostenibili ed efficienti. Utilizzare fertilizzanti a rilascio controllato è una strategia per ridurre i costi associati all'uso intensivo dei fertilizzanti e minimizzare l'impatto ambientale[1].

I termini “fertilizzanti a lento rilascio (SRF)” e “fertilizzanti a rilascio controllato (CRF)” sono spesso considerati sinonimi. In realtà è necessario precisare che i CRF sono un sottoinsieme dei SRF. I CRF vengono definiti come “prodotti contenenti fonti di nutrienti solubili in acqua, il cui rilascio nel terreno è controllato da un rivestimento applicato al fertilizzante”. [3]

Sebbene la velocità di rilascio dei nutrienti vari per ogni tipologia di pianta, l'European Standardization Committee (CEN) ha stilato una serie di criteri. Tra questi viene stabilito che il tasso di rilascio dei nutrienti dei CRF debba essere più lento rispetto ai fertilizzanti convenzionali. In particolare, non più del 15% dei nutrienti deve essere rilasciato entro le successive 24 ore e non più del 75% dei nutrienti deve essere rilasciato entro i successivi 28 giorni. Il 75% dei nutrienti deve essere quindi rilasciato entro il tempo dichiarato dal produttore. Inoltre, alcuni fattori richiesti per un CRF includono l'economicità, l'essere rispettoso dell'ambiente e la sostenibilità. [3]

I fertilizzanti a rilascio controllato contengono principalmente urea, poiché contiene un'alta percentuale di azoto, ha un basso costo ed è facilmente applicabile. L'urea, dopo essere sparsa sul terreno, va incontro ad una serie di reazioni chimiche (*Figura 3*) che producono nutrienti per le piante. Le uniche due forme in cui l'azoto è facilmente assorbito dalle piante sono l'ammonio NH_4^+ e il nitrato NO_3^- e vengono prodotti nelle reazioni (2) e (4). [18]

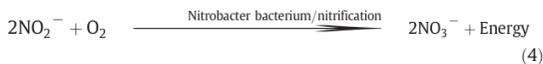
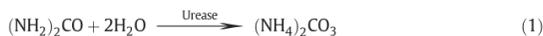


Figura 3: Reazioni a cui va incontro l'urea una volta a contatto col suolo [18]

L'urea viene prima idrolizzata in carbonato d'ammonio, che decompone in ambiente acido in ammonio e anidride carbonica. L'ammonio poi reagisce con l'ossigeno in presenza di particolari batteri per produrre lo ione nitrito che in seguito viene ulteriormente ossidato a nitrato. Un deficit di ossigeno nel suolo però può causare la reazione (5) che converte il nitrito ad azoto che non è più utilizzabile dalla pianta. Un pH basico del suolo causa la trasformazione dell'ammonio in ammoniaca (6), che non è più utilizzabile dalla pianta. Le piante utilizzano l'azoto assorbito per produrre amminoacidi, proteine, clorofilla e altri composti costitutivi.

5.2 I vantaggi dei fertilizzanti a rilascio controllato

Oltre a ridurre la perdita di nutrienti e a ridurre l'inquinamento ambientale, un altro dei principali vantaggi dei CRF è di tipo economico. Infatti, per ottenere la stessa resa basta impiegare una quantità di CRF tra il 20% e il 30% rispetto ai fertilizzanti tradizionali. Ciò rappresenta un risparmio economico notevole, nonché un risparmio di manodopera, tempo ed energia. [3]

5.3 Gli svantaggi dei fertilizzanti a rilascio controllato

I fertilizzanti a rilascio controllato presentano anche alcuni svantaggi. Per esempio, l'utilizzo in grandi quantità di CRF come urea rivestita da zolfo può aumentare l'acidità del suolo, mentre i rivestimenti dei CRF in polimeri sintetici possono essere difficili da degradare e causare altre forme di inquinamento. Dopo che i CRF vengono distribuiti nel terreno, i nutrienti continuano ad essere rilasciati anche in assenza di piante a causa dell'effetto coda. Tale fenomeno si verifica dopo che l'80-85% dei nutrienti viene rilasciato. Lo svantaggio principale è il fatto che il costo di produzione dei CRF è molto più elevato rispetto ai fertilizzanti chimici convenzionali e quindi l'uso in agricoltura ad oggi è ancora troppo poco diffuso. [3]

5.4 Classificazione dei fertilizzanti a rilascio controllato

I fertilizzanti a rilascio controllato possono essere classificati in diverse categorie. La prima classe sono i composti organici azotati a bassa solubilità. Si tratta di composti prodotti tramite la condensazione di urea e aldeide, come ad esempio composti formati da urea-formaldeide o urea-triazone. La seconda classe di composti è oggetto di discussione in tale Tesi e consiste in fertilizzanti in cui la barriera fisica controlla il rilascio. Questi possono essere di due tipi: granuli ricoperti da un polimero idrofobico o fertilizzanti composti da materiale attivo disperso all'interno di una matrice. L'ultima classe comprende i composti inorganici a bassa solubilità. Tale classe include fertilizzanti ammonio fosfati metallici, come per esempio $MgNH_4PO_4$ e rocce fosfatiche parzialmente acidulate (PAPR). [19]

5.5 Meccanismo di rilascio

Il rilascio dei nutrienti avviene generalmente in tre diverse fasi: la prima chiamata periodo di latenza (*lag period*), la seconda chiamata periodo di rilascio costante (*constant release period*) e infine l'ultima chiamata periodo di decadimento (*decay period*).

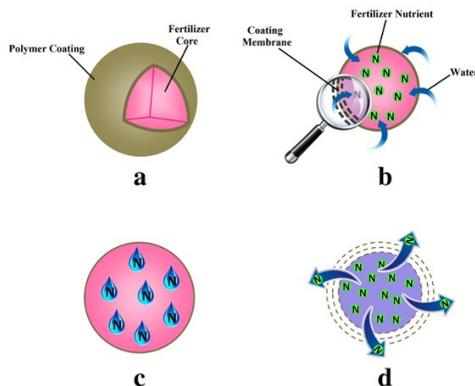


Figura 4: Meccanismo di rilascio controllato. a) Granulo di CRF. b) Periodo di latenza in cui l'acqua penetra attraverso il rivestimento fino al nucleo. c) La dissoluzione del fertilizzante fa aumentare la pressione osmotica (d) Fase di rilascio costante [18].

Nella prima fase di latenza l'acqua, presente nel terreno sotto forma di vapore acqueo, bagna le fessure presenti sul rivestimento e penetra nel nucleo per sciogliere una piccola frazione di fertilizzante ureico. In tale fase non viene rilasciato alcun fertilizzante.

Nella seconda fase l'aumento di pressione interna nel nucleo, dovuta all'ingresso di acqua, permette il lento rilascio del fertilizzante attraverso le fessure del rivestimento polimerico. Poiché la concentrazione della soluzione all'interno del granulo rimane saturata, la velocità di diffusione del fertilizzante verso il suolo è costante. Se la pressione supera un valore di soglia, si verifica la rottura del materiale di rivestimento e il rilascio immediato del contenuto di fertilizzante.

Poiché nell'ultima fase di decadimento la maggior parte del fertilizzante è stata ormai disciolta e rilasciata, il gradiente di concentrazione e il tasso di rilascio si riducono [3].

L'assorbimento di azoto e il rilascio del fertilizzante nel tempo possono essere descritti tramite una curva a sigmoide (Figura 5). In ogni fase della vita, la pianta ha bisogno di una diversa quantità di azoto e tale richiesta è soddisfatta dai CRF che sono in grado di rilasciare i nutrienti per un tempo prolungato e con un dosaggio appropriato.

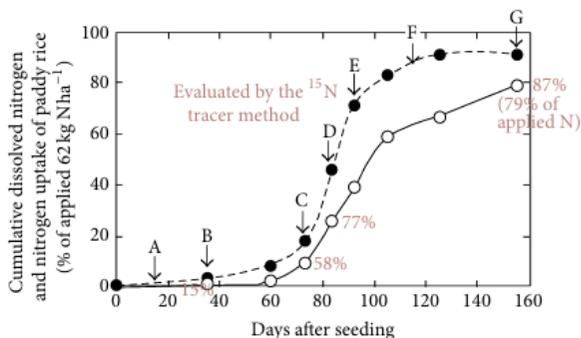


Figura 5: Relazione tra l'azoto disciolto e l'assorbimento di azoto derivato dal fertilizzante del risone.[19]

○ Assorbimento di azoto

● Rilascio di fertilizzante

A. Fase di semina; B. Fase di germogliamento; C. Fase di accostamento attiva (si tratta della fase in cui la pianta sviluppa nuovi steli); D. Fase di fioritura; E. Fase di sviluppo dei frutti, in particolare fase di divisione riduzionale (è la prima divisione che avviene al termine della meiosi I, in tale divisione cellulare il numero di cromosomi di una cellula si riduce della metà); F. Fase di punta (è la fase in cui la pannocchia emerge dalla guaina fogliare); G. Fase di maturazione

5.6 Tecniche di rivestimento

È possibile rallentare il rilascio dei nutrienti utilizzando diversi metodi di sintesi e formulazioni. Uno dei metodi principali è quello di ricoprire un fertilizzante solubile convenzionale con un rivestimento protettivo di un materiale insolubile in acqua, semipermeabile o impermeabile con pori. In questo modo è possibile controllare la penetrazione dell'acqua e quindi la velocità di dissoluzione e di sincronizzare idealmente il rilascio dei nutrienti con le esigenze delle piante[19].

I metodi di rivestimento possono essere classificati in processi fisici o chimici. Metodi fisici, come la verniciatura a spruzzo (*spray coating*) con tamburo rotante (*rotary drum*), il *pan coater* e le tecnologie a letto fluido, sono molto sviluppati poiché permettono di ottenere un processo continuo con bassi costi

operativi e sono quindi tecniche interessanti per processi industriali. Tuttavia, queste tecniche presentano diversi inconvenienti: ad esempio, i processi che impiegano il tamburo rotante richiedono una grande quantità di materie prime, poiché molte di esse vengono sprecate al fine di ottenere un rivestimento uniforme. La tecnologia a spruzzo a letto fluido, invece, produce rivestimenti più uniformi utilizzando materiali di rivestimento fusi o liquidi. Il risultato finale dipende da numerose variabili, come la velocità di spruzzatura, il ciclo di verniciatura e la temperatura. Tuttavia, alcuni inconvenienti includono attrezzature costose, tempo di produzione prolungato, maggiori possibilità di esplosione del solvente e scarse prestazioni con granuli di dimensioni maggiori. [3]

I metodi chimici sono usati per preparare CRF ricoperti da idrogel e includono metodi di polimerizzazione in soluzione (*solution polymerization*), la polimerizzazione in sospensione inversa (*inverse suspension polymerization*) e la polimerizzazione per irraggiamento (*polymerization by irradiation*). Per la polimerizzazione in soluzione o *cross-linking reaction* si mescolano insieme nel solvente scelto il monomero e l'iniziatore. Il solvente serve a ridurre la viscosità della soluzione, ma è difficile da recuperare. Per tale reazione più la velocità di reazione è lenta e minore è l'efficienza di incapsulamento. Nella polimerizzazione in sospensione inversa si utilizzano monomeri idrofili e iniziatori dispersi in modo omogeneo in fase idrocarburica, poiché il prodotto è insolubile. In questo caso, il solvente viene facilmente recuperato, con un forte risparmio sui costi, inoltre, la velocità di reazione più elevata permette di avere una migliore efficienza dell'incapsulamento. L'ultimo metodo è la polimerizzazione per irraggiamento, in cui si formano macroradicali, che possono essere ricombinati su catene diverse, per formare legami covalenti e produrre strutture reticolate. [3]

5.7 Materiali di rivestimento

I materiali utilizzati per il rivestimento di semi possono essere sia inorganici che organici. Sono state valutate diverse combinazioni di materiali in modo da esaminare l'effetto sul tasso di rilascio dell'urea e determinare se possono essere impiegati come materiali di rivestimento per i CRF [3]. Si tratta ad esempio di rivestimenti a base di materiali inorganici, di polimeri sintetici e di polimeri naturali.

5.7.1 Rivestimenti a base di materiali inorganici

La maggior parte dei rivestimenti inorganici è costituita da zolfo e minerali. Sebbene il rivestimento a base di zolfo sia stato tra i primi ad essere sviluppato, esso è spesso caratterizzato da imperfezioni superficiali che portano ad un rilascio di nutrienti immediato quando viene a contatto con l'acqua, che non si sincronizza con le esigenze della pianta. [3], [20].

Studi recenti presentano altri materiali a basso costo a base di zolfo come il gesso e il fosfogesso. Questi sono vantaggiosi poiché sono leggermente solubili in acqua, non alterano il pH del suolo e possono fornire facilmente ioni solfato alle piante. La migliore efficienza si osserva con un rapporto uguale di gesso e zolfo [3], [21], [22]. Risultati simili sono stati ottenuti anche con rivestimenti in gesso e calce di magnesio macinata. È stato inoltre dimostrato che l'efficienza migliora con l'aggiunta di sigillanti idrofobici, come ad esempio la paraffina [3], [23].

Sono stati esplorati anche minerali come l'idrossiapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, che dopo essere stata impregnata con urea e incapsulata in una biomassa lignocellulosica, permette di rilasciare il 75% dei nutrienti in 55 giorni. [3], [24]

5.7.2 Rivestimenti a base di polimeri sintetici

L'utilizzo di materiali polimerici singoli o miscelati è stato sviluppato per risolvere il problema del rilascio rapido e istantaneo di azoto che si ha con i rivestimenti con lo zolfo. Il tasso di rilascio dei rivestimenti sintetici dipende dal loro spessore e dalla temperatura del suolo [3], [18].

Per rivestire l'urea sono stati utilizzati polimeri come il polistirene (PS) con una percentuale di poliuretano (PU) come additivo, oppure è stato usato il PU puro con riempitivo di silice mesoporosa con differenti morfologie (fibrosa, nanorod e sferica). Diverse morfologie influenzano in modo significativo le strutture dei pori, in modo tale che possano agglomerarsi o causare difetti che influiscono sulla velocità di rilascio. La morfologia a bastoncino risulta la più efficace, in quanto forma una rete interpenetrata tra PU e silice mesoporosa ed è in grado di rilasciare l'80% del suo contenuto in un periodo di 80 giorni [3] [25], [26].

La presenza delle nanoparticelle di $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) ispessisce lo strato di rivestimento, rallentando il rilascio di sostanze nutritive. Inoltre, le nanoparticelle consentono di recuperare le capsule sfruttando le proprietà magnetiche e di riutilizzarle [3], [27].

Infine, è importante citare gli idrogeli che grazie alle loro capacità di assorbire una grande quantità di acqua permettono di ridurre la frequenza di irrigazione e migliorare la ritenzione idrica nel suolo. Il rilascio di urea utilizzando idrogeli a base di alcol polivinilico è molto efficiente. Inoltre, è stato riportato che questo CRF può assorbire ioni ferro (III) a causa della sua affinità con l'urea e ridurre così i suoi effetti tossici sulle piante [3], [28].

5.7.3 Rivestimenti a base di polimeri naturali

Anche se i materiali sintetici possono essere ingegnerizzati in modo da ottenere le caratteristiche desiderate, essi hanno un forte impatto negativo sull'ambiente poiché non sono biodegradabili.

La ricerca quindi si concentra su polimeri naturali biodegradabili e non tossici. Sono stati sviluppati, ad esempio, rivestimenti idrofili utilizzando lattice; in questi materiali il grado di rigonfiamento è il fattore principale che influenza il tasso di rilascio. Il contenuto di urea influisce fortemente sul grado di rigonfiamento, in quanto l'urea forma più facilmente legami a idrogeno con l'acqua e ostacola la formazione dei legami a idrogeno con le catene polimeriche, che andrebbero ad inibire la diffusione delle molecole di acqua. [3], [29]

Altri polimeri naturali utilizzati come rivestimenti sono l'amido, la cellulosa e la lignina: essi sono materie prime naturali, molto abbondanti e a basso costo. [3] Inoltre, è molto diffuso e utilizzato l'alginato, un polimero naturale e biodegradabile estratto dalle alghe marine: è atossico, e forma facilmente perle per reticolazione in presenza di cationi bivalenti, come il CaCl_2 . L'alginato forma quindi gusci rigidi nel cui nucleo vengono intrappolate le sostanze. [3], [30]

Infine, viene utilizzato anche il chitosano, un polisaccaride derivato dall'esoscheletro dei crostacei e dalle pareti cellulari dei funghi, che mostra proprietà antimicotiche e antivirali nelle piante. È stato dimostrato che a seconda del tipo di sostanze umiche usate e del pH, si ha una diversa velocità di rilascio. [1], [3]

6. UTILIZZO DEL CHITOSANO COME MATERIALE DI RICOPRIMENTO PER I FERTILIZZANTI A RILASCIO CONTROLLATO

Uno degli svantaggi dei CRF rivestiti da polimeri sintetici è che dopo il consumo di nutrienti, il rivestimento rimane nel terreno inquinando l'ambiente. È utile usare quindi rivestimenti a base di polimeri biodegradabili e biocompatibili, uno dei quali è il chitosano.

Lubkowski K. [31] ha ottenuto CRF ricoprendo granuli di fertilizzante commerciale multicomponente (NPK) con uno strato di chitosano (*Figura 6*). Per tale operazione è stato usato un metodo a spruzzo con granulatore a tamburo da laboratorio. Al fine di migliorare le proprietà plastiche del materiale ed evitare la formazione di una superficie con imperfezioni e fessure, il fertilizzante è stato ricoperto non solo con chitosano, ma anche da cera naturale, tripolifosfato di sodio e glicerina (*Figura 7*).



Figura 6: A – Granuli del fertilizzante commerciale multicomponente; B - granuli del fertilizzante ricoperti dallo strato di chitosano. [31]

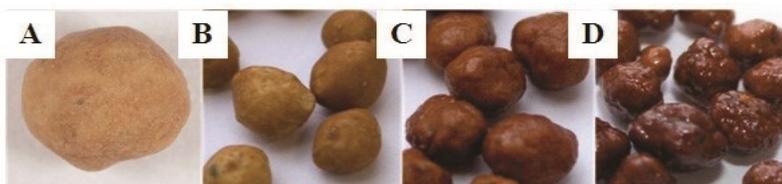


Figura 7: Granuli del fertilizzante ricoperti con la miscela di chitosano, cera naturale e glicerina con rapporti crescenti di massa tra chitosano e fertilizzante. [31]

I granuli di fertilizzante commerciale sono stati ricoperti da tre strati. Il primo strato è composto da glicerina, cera naturale e chitosano, il secondo da tripolifosfato di sodio e il terzo strato è uguale al primo (*Figura 8*). Lo spessore

degli strati ottenuti è maggiore nei campioni in cui è stata utilizzata per il ricoprimento una quantità maggiore di polimero.

È stato osservato inoltre che aumentare lo spessore degli strati rallenta il rilascio.



Figura 8: A- Granuli di fertilizzante ricoperti da solo i primi due strati; B- granuli di fertilizzante ricoperti da tutti e tre gli strati. [31]

Per misurare il rilascio di tali CRF è stata determinata la quantità di fosfati rilasciati in funzione del tempo tramite metodi gravimetrici e fotometrici. È stato osservato che aumentando lo spessore degli strati, il valore dei coefficienti di diffusione diminuisce e il processo di rilascio risulta sempre più ostacolato. I valori sperimentali di tasso di rilascio sono stati interpretati da tre equazioni cinetiche: una con un andamento potenziale, una con un andamento esponenziale e una con un andamento sigmoidale (Figura 9). Tuttavia, il modello sigmoidale è quello che meglio descrive i risultati sperimentali ottenuti. [31]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{a - b}{1 + \exp\left(\frac{t - d}{c}\right)} + b$$

dove: “ $\frac{M_t}{M_\infty}$ ” è la frazione di nutrienti rilasciata al tempo “t” e “a,” b,” c”, “d” sono i parametri dell’equazione sigmoidale

Figura 9: Equazione con andamento sigmoidale che descrive la frazione di nutrienti rilasciata in funzione del tempo.

M. Adlim et al. [4] hanno studiato le caratteristiche di rilascio dei nutrienti in compresse di urea-magnesio rivestite con chitosano. Le compresse sono state preparate con polvere di lolla di riso (scarti della pianta del riso ottenuti dopo la trebbiatura), urea, solfato di magnesio e gomma naturale liquida e successivamente sono state ricoperte da uno strato di chitosano. Le compresse ottenute sono di forma cilindrica e presentano uno spessore di 1 cm.

La velocità di dissoluzione dell'urea è risultata essere più lenta poiché gli ioni magnesio interagiscono con le tracce di ammoniaca presente nella gomma naturale rendendola così solida. L'urea, quindi, risulta essere intrappolata in una matrice di gomma solida che la porta a dissolversi più lentamente. La combinazione quindi di solfato di magnesio e chitosano è risultata efficace nel ritardare il rilascio di nitrati (*Figura 10*).

Tuttavia, il rivestimento di chitosano accelera il rilascio di ioni magnesio, anche se il tasso di rilascio risulta rientrare comunque nell'intervallo di assorbimento del magnesio da parte delle piante. Ciò può essere spiegato con la tendenza degli ioni magnesio ad agire come acidi di Lewis (sono in grado di accettare una coppia di elettroni) in presenza di chitosano, che al contrario si comporta come una base di Lewis (è in grado di cedere una coppia di elettroni). Il rivestimento di chitosano interagisce quindi con gli ioni magnesio contenuti all'interno della compressa, li lega e li rilascia all'esterno oltre il rivestimento, aumentando così la velocità di rilascio di magnesio dalle compresse verso l'esterno. [4]

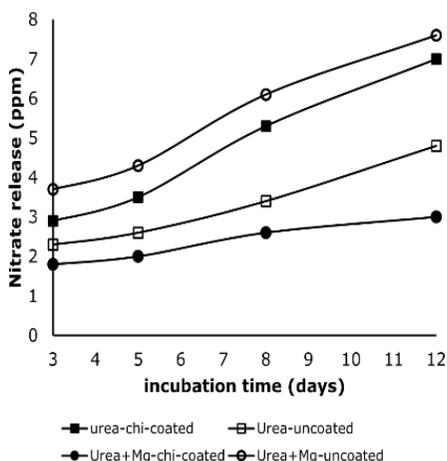


Figura 10: Rilascio di nitrati da compresse a lento rilascio preparate in varie composizioni. [4]

Sono stati sviluppati innumerevoli altri tipi di fertilizzanti a rilascio controllato utilizzando moltissimi materiali diversi.

Ad esempio, Eddarai E.M. et al. [32] hanno sviluppato un altro materiale di rivestimento con buone proprietà di rilascio, economico e biodegradabile. I granuli di fertilizzante NPK sono stati ricoperti con un film di chitosano e caolinite. La caolinite è un minerale di colore bianco e dal punto di vista chimico è un silicato idrato di alluminio con formula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Li T. et al [33] hanno, invece, sviluppato CRF usando nanocompositi di chitosano e ossido di grafene, allo scopo di studiare l'efficacia di tale tipo di ricoprimento, anche se la sua applicabilità tecnologica su scala industriale risulta difficile. I pellet di nitrato di potassio KNO_3 sono stati infatti ricoperti da chitosano e ossido di grafene. Il grafene e i suoi derivati, come ad esempio l'ossido di grafene, sono materiali che possiedono in genere un'elevata resistenza meccanica, un'eccellente conduttività ed un'elevata area superficiale e sono utilizzati perciò per un'ampia gamma di applicazioni, comprese le nanotecnologie.

7. CONCLUSIONE

Il chitosano è un polimero naturale, atossico e biodegradabile e viene quindi utilizzato in molti ambiti, da quello biomedico fino all'agricoltura.

Questo composto polimerico può legarsi con altri polimeri naturali e in combinazione con i fertilizzanti ed elementi nutritivi può fornire i nutrimenti di cui la pianta necessita. Viene quindi usato soprattutto come promotore di crescita per le piante, come agente anti-patogeno e come ricoprimento di semi e di frutti dopo la raccolta.

Trova soprattutto impiego come rivestimento nei fertilizzanti a rilascio controllato. I CRF sono importantissimi in agricoltura poiché permettono di rilasciare le sostanze nutritive in modo lento e controllato in modo da dare alla pianta il nutrimento di cui ha bisogno nelle diverse fasi della crescita.

In un'ottica futura si cercherà di ridurre al minimo l'inquinamento causato dai fertilizzanti, utilizzando sempre di più polimeri biocompatibili come il chitosano.

8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] B. R. Araújo, L. P. C. Romão, M. E. Doumer, e A. S. Mangrich, «Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer», *Journal of Environmental Management*, vol. 190, pp. 122–131, apr. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.059.
- [2] R. S. Riseh, M. G. Vazvani, e J. F. Kennedy, «The application of chitosan as a carrier for fertilizer: A review», *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 252, p. 126483, dic. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126483.
- [3] S. K. Wong *et al.*, «Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release», *Plants*, vol. 10, fasc. 2, p. 238, gen. 2021, doi: 10.3390/plants10020238.
- [4] M. Adlim, F. Zarlaida, R. F. I. Rahmayani, e R. Wardani, «Nutrient release properties of a urea–magnesium–natural rubber composite coated with chitosan», *Environmental Technology & Innovation*, vol. 16, p. 100442, nov. 2019, doi: 10.1016/j.eti.2019.100442.
- [5] A. T. Zvinavashe, I. Mardad, M. Mhada, L. Kouisni, e B. Marelli, «Engineering the Plant Microenvironment To Facilitate Plant-Growth-Promoting Microbe Association», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 69, fasc. 45, pp. 13270–13285, nov. 2021, doi: 10.1021/acs.jafc.1c00138.
- [6] S. Kumari e R. Kishor, «Chapter 1, Chitin and chitosan: origin, properties, and applications», in *HANDBOOK OF CHITIN AND CHITOSAN*, S. Gopi, S. Thomas, e A. PIUS, A c. di, Elsevier, 2020.
- [7] E. I. Akpan, O. P. Gbenebor, S. O. Adeosun, e O. Cletus, «Chapter 5, Solubility, degree of acetylation, and distribution of acetyl groups in chitosan», in *HANDBOOK OF CHITIN AND CHITOSAN*, S. GOPI, S. THOMAS, e A. PIUS, A c. di, Elsevier, 2020.
- [8] S. Bhalkaran e L. Wilson, «Investigation of Self-Assembly Processes for Chitosan-Based Coagulant-Flocculant Systems: A Mini-Review», *IJMS*, vol. 17, fasc. 10, p. 1662, set. 2016, doi: 10.3390/ijms17101662.
- [9] A. Rajeswari, S. Gopi, J. S. Christy, K. Jayaraj, e A. Pius, «Chapter 9, Current research on the blends of chitosan as new biomaterials», in *HANDBOOK OF CHITIN AND CHITOSAN*, S. GOPI, S. THOMAS, e A. PIUS, A c. di, Elsevier, 2020.
- [10] M. M. Rahman *et al.*, «Effect of γ -irradiation on the thermomechanical and morphological properties of chitosan obtained from prawn shell: Evaluation of potential for irradiated chitosan as plant growth stimulator for Malabar spinach», *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 82, pp. 112–118, gen. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.09.003.
- [11] A. El Hadrami, L. R. Adam, I. El Hadrami, e F. Daayf, «Chitosan in Plant Protection», *Marine Drugs*, vol. 8, fasc. 4, pp. 968–987, mar. 2010, doi: 10.3390/md8040968.
- [12] X. Meng, L. Yang, J. F. Kennedy, e S. Tian, «Effects of chitosan and oligochitosan on growth of two fungal pathogens and physiological

- properties in pear fruit», *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, fasc. 1, pp. 70–75, mag. 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.01.057.
- [13] Z. Ban, J. Yan, Y. Wang, J. Zhang, Q. Yuan, e L. Li, «Effects of postharvest application of chitosan-based layer-by-layer assemblies on regulation of ribosomal and defense proteins in strawberry fruit (*Fragaria × ananassa*)», *Scientia Horticulturae*, vol. 240, pp. 293–302, ott. 2018, doi: 10.1016/j.scienta.2018.06.035.
- [14] G. Betchem, N. A. N. Johnson, e Y. Wang, «The application of chitosan in the control of post-harvest diseases: a review», *J Plant Dis Prot*, vol. 126, fasc. 6, pp. 495–507, dic. 2019, doi: 10.1007/s41348-019-00248-2.
- [15] M. Bittelli, M. Flury, G. S. Campbell, e E. J. Nichols, «Reduction of transpiration through foliar application of chitosan», *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 107, fasc. 3, pp. 167–175, apr. 2001, doi: 10.1016/S0168-1923(00)00242-2.
- [16] L. Pontoni e M. Fabbricino, «Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review», *Carbohydrate Research*, vol. 356, pp. 86–92, lug. 2012, doi: 10.1016/j.carres.2012.03.042.
- [17] Y. Guan, J. Hu, X. Wang, e C. Shao, «Seed priming with chitosan improves maize germination and seedling growth in relation to physiological changes under low temperature stress», *J. Zhejiang Univ. Sci. B*, vol. 10, fasc. 6, pp. 427–433, giu. 2009, doi: 10.1631/jzus.B0820373.
- [18] B. Azeem, K. KuShaari, Z. B. Man, A. Basit, e T. H. Thanh, «Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer», *Journal of Controlled Release*, vol. 181, pp. 11–21, mag. 2014, doi: 10.1016/j.jconrel.2014.02.020.
- [19] S. I. Sempeho, H. T. Kim, E. Mubofu, e A. Hilonga, «Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers», *Advances in Chemistry*, vol. 2014, pp. 1–16, ago. 2014, doi: 10.1155/2014/363071.
- [20] M. E. Trenkel, *Slow- and controlled-release and stabilized fertilizers: an option for enhancing nutrient use efficiency in agriculture*, 2nd ed. Paris: IFA, International fertilizer industry association, 2010.
- [21] M. Vashishtha, P. Dongara, e D. Singh, «IMPROVEMENT IN PROPERTIES OF UREA BY PHOSPHOGYPSUM COATING».
- [22] K. R. Mohd Ibrahim, F. Eghbali Babadi, e R. Yunus, «Comparative performance of different urea coating materials for slow release», *Particuology*, vol. 17, pp. 165–172, dic. 2014, doi: 10.1016/j.partic.2014.03.009.
- [23] F. Eghbali Babadi, R. Yunus, S. Abdul Rashid, M. A. Mohd Salleh, e S. Ali, «New coating formulation for the slow release of urea using a mixture of gypsum and dolomitic limestone», *Particuology*, vol. 23, pp. 62–67, dic. 2015, doi: 10.1016/j.partic.2014.12.011.
- [24] C. E. Elhassani, Y. Essamlali, M. Aqlil, A. M. Nzenguët, I. Ganetri, e M. Zahouily, «Urea-impregnated HAP encapsulated by lignocellulosic biomass-extruded composites: A novel slow-release fertilizer»,

- Environmental Technology & Innovation*, vol. 15, p. 100403, ago. 2019, doi: 10.1016/j.eti.2019.100403.
- [25] Y. Yang, M. Zhang, Y. Li, X. Fan, e Y. Geng, «Improving the Quality of Polymer-Coated Urea with Recycled Plastic, Proper Additives, and Large Tablets», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, fasc. 45, pp. 11229–11237, nov. 2012, doi: 10.1021/jf302813g.
- [26] L. Li, Y. Sun, B. Cao, H. Song, Q. Xiao, e W. Yi, «Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea», *Materials & Design*, vol. 99, pp. 21–25, giu. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.03.043.
- [27] N. Emami, A. Razmjou, F. Noorisafa, A. H. Korayem, A. Zarrabi, e C. Ji, «Fabrication of smart magnetic nanocomposite asymmetric membrane capsules for the controlled release of nitrate», *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 8, pp. 233–243, dic. 2017, doi: 10.1016/j.enmm.2017.09.001.
- [28] K. Sarkar e K. Sen, «Polyvinyl alcohol based hydrogels for urea release and Fe(III) uptake from soil medium», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, fasc. 1, pp. 736–744, feb. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.01.004.
- [29] L. Yang, D. An, T.-J. Wang, C. Kan, e Y. Jin, «Swelling and diffusion model of a hydrophilic film coating on controlled-release urea particles», *Particuology*, vol. 30, pp. 73–82, feb. 2017, doi: 10.1016/j.partic.2016.03.005.
- [30] H. H. Tønnesen e J. Karlsen, «Alginate in Drug Delivery Systems», *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 28, fasc. 6, pp. 621–630, gen. 2002, doi: 10.1081/DDC-120003853.
- [31] K. Lubkowski, «COATING FERTILIZER GRANULES WITH BIODEGRADABLE MATERIALS FOR CONTROLLED FERTILIZER RELEASE», *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 13, fasc. 10, pp. 2573–2581, 2014, doi: 10.30638/eemj.2014.287.
- [32] E. M. Eddarai, M. El Mouzahim, R. Boussen, A. Bellaouchou, A. Guenbour, e A. Zarrouk, «Chitosan-kaolinite clay composite as durable coating material for slow release NPK fertilizer», *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 195, pp. 424–432, gen. 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.12.055.
- [33] T. Li, B. Gao, Z. Tong, Y. Yang, e Y. Li, «Chitosan and Graphene Oxide Nanocomposites as Coatings for Controlled-Release Fertilizer», *Water Air Soil Pollut.*, vol. 230, fasc. 7, p. 146, lug. 2019, doi: 10.1007/s11270-019-4173-2.