



(11) RO 129938 B1

(51) Int.Cl.  
C05F 11/04 (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00456**

(22) Data de depozit: **18/06/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2014** BOPI nr. **12/2014**

(73) Titular:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA  
MEDIULUI - ICPA BUCUREȘTI,  
BD. MĂRĂȘTI NR.61, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• SÎRBU CARMEN EUGENIA,  
STR. INDEPENDENȚEI NR.10, BL.6, SC.A,  
ET.3, AP.8, CRAIOVA, DJ, RO;  
• CIOROIANU TRAIAN MIHAI, BD.  
MĂRĂȘTI NR. 61, SECTOR 1, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• DUMITRU MIHAIL, STR. SPINIȘ NR.2,  
BL.105, SC.C, ET.1, AP.23, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 121814 B1; RO 103652**

(54) **FERTILIZANT COMPLEX CU SUBSTANȚE HUMICE ȘI  
METODĂ DE APLICARE**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,  
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în  
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de  
acordare a acesteia

RO 129938 B1

# RO 129938 B1

Invenția se referă la un fertilizant complex lichid cu o structură complexă, constituit dintr-o matrice de tip NPK conținând azot, fosfor, potasiu, cu adăos de mezo și microelemente de magneziu, sulf, fier, zinc, cupru, bor, mangan, chelatare, și substanțe humice extrase din masă cărbunoasă, lignit sau leonardit, și la o metodă de aplicare a acestuia.

Fertilizantul cu substanțe humice se aplică extraradicular prin pulverizare pe frunze sau radiculară, prin încorporare în sol, fertigare sau udare cu picătura.

Mezo și microelementele ca fier, cupru, zinc, calciu, magneziu și mangan utilizate sunt chelatare cu substanțe organice naturale, constituite din acizi humici și fulvici, și sunt mai ușor absorbite de către plante, iar prezența humaților/fulvaților distrugă ori reduce bacteriile, virusii, fungii ori alți factori patogeni, când sunt aplicati pe plante prin tratamente foliare.

Aplicarea substanțelor humice prin încorporare în sol conduce la îmbunătățirea caracteristicilor fizice, chimice și microbiologice ale acestuia, îmbunătățește schimbul ionic și ajută la o asimilare mai bună a nutrientilor de către plante.

Substanțele humice asigură un substrat energetic pentru desfășurarea activității microflorei din zona rizosferei, și reprezintă un important agent de chelatare pentru ionii metalici, de formare a compușilor organo-metalici cu B, Cu, Ca, Fe, Mg, Mo, Zn, cu un rol important în păstrarea proprietăților solului, îmbunătățind astfel fertilitatea acestuia și caracteristicile fizico-chimice, concomitent cu prevenirea degradării sale.

Se cunosc numeroase procedee de obținere a îngrășămintelor lichide cu aplicare extraradiculară, cu conținut de macroelemente: azot, fosfor, potasiu, microelemente ca fier, cupru, zinc, mangan, bor, cobalt, nichel, molibden, chelatizate, care constau în obținerea fosfaților de potasiu și amoniu prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și/sau carbonat sau hidroxid de potasiu, adăugarea de uree pentru asigurarea azotului sub formă amidică, și de microelemente sub formă de sulfați sau azotați (RO 108953, RO 93426, RO 91355, RO 121814 B1, RO 116082).

O parte din îngrășăminte lichide conțin substanțe organice de sinteză, cum ar fi acidul etilendiaminotetraacetic - EDTA sau unele dintre sărurile sale (RO 108341, RO 113846, RO 116082), cu rolul de a menține speciile nutritive, mezo și microelementele în soluție, și a ușura absorbția lor de către plante prin sistemul foliar.

Se cunoaște o gamă largă de fertilizanți ce conțin azot, fosfor, potasiu și microelemente, și substanțe organice naturale sau de sinteză, extracte din plante, hidrolizate proteice sau gluco-proteice, naftenați, acizi organici policarboxilici sau poliooli, etanolamine (RO 108953, RO 112610, RO 113846, RO 116081, RO 116082, RO 118953, RO 123139, RO 123140), și substanțe humice naturale, extrase din lignit, leonardit, naftenați sau lignosulfonați, introduse cu scopul de a înclesni absorbția și pătrunderea în frunze a speciilor ionice sau moleculelor, creșterea fotosintizei și dezvoltarea nutriției plantelor (RO 103651, RO 103652, RO 95689, RO 116080, RO 116081, RO 116189, RO 120403, US 5302180, US 7198805, WO 2008/53339, US 2008/160111, WO 97/49288, RO 108954, RO 111931, RO 113934, RO 116083, RO 116084, RO 116189, RO 123026).

Se cunosc numeroase brevete care au ca obiect separarea, obținerea și aplicarea îngrășămintelor cu acid humic și substanțe fulvice, iar unele dintre cele mai recente, US 2011/232345, US 7678160/2011, WO 2011/007319, WO 2009/053625, descriu metode de preparare a unor îngrășăminte cu substanțe humice și/sau fulvice, precum și proprietățile de chelatare ale acestora.

Problema tehnică pe care o rezolvă inventia constă în obținerea unor compozиii fertilitante complexe și stabile fizico-chimic, ce conțin substanțe humice cu rol biostimulator și chelatant, într-o matrice de săruri minerale, mezo și microelemente, care optimizează nutriția plantelor, stimulează dezvoltarea vegetativă radiculară și extraradiculară, cresc activitatea de fotosinteză și rezistența plantelor la factorii de stres climatic și tehnologic.

# RO 129938 B1

Fertilizantul complex lichid cu aplicare extraradiculară sau radiculară, conform inventiei, constă în macronutrientii: 152,2...271,8 g/l azot total, din care 139,4...147,2 g/l sub formă amidică, 6,2...66,9 g/l amoniacală și 0...65,5 nitrică, 10...35 g/l pentaoxid de fosfor, 5...40 g/l oxid de potasiu și microelemente constituite din 0,1...0,2 g/l cupru, 0,1...0,2 g/l zinc, 0,2...0,4 g/l fier, 0,1...0,2 g/l mangan, 0,2...0,3 g/l magneziu, complet chelatizate cu sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,1...0,3 g/l bor, 5,5...28,3 g/l sulf ca SO <sub>3</sub> , 12,8...22,7 g/l substanțe organice, din care 3,3...10 g/l substanțe humice și cu un pH = 6,8....8,2.	1 3 5 7
Metoda de aplicare a fertilizantului complex lichid, conform inventiei, constă în aceea că se administrează produsul sub formă de soluție apoasă de concentrație 0,01...10% în cantitate de 200...10000 l/ha, în 2...3 tratamente, în funcție de procedeul de fertilizare foliară sau radiculară, tipul de cultură și faza de vegetație a plantei, respectiv, în doze de 50...300 l/ha la aplicarea radiculară prin încorporare în sol.	9 11 13
Prin aplicarea inventiei se obțin următoarele avantaje:	
- fertilizantul poate înlocui îngrășăminte solide de același tip;	15
- este netoxic și nepoluant.	
Substanțele humice sunt compuși cu o structură preponderent cvasiamorfă, polimeri tridimensionali, formați din unități structurale reprezentate dintr-un nucleu aromatic, rezultat din heteropolicondensarea radicalilor fenolici și chinonici, și din catene alifatice reprezentate de aminoacizi, peptide, proteine, uronide, aminoglucide. Gradul de polimerizare a nucleelor aromatici este determinat de natura microflorei și microfaunei, sursa și structura reziduurilor vegetale, precum și condițiile în care are loc procesul de humificare, temperatură, presiune, pH, umiditate, prezența cationilor în soluția solului, concentrația de oxigen.	17 19 21 23
Se estimează că o formulă aproximativă a acizilor humici ar putea fi definită prin C <sub>187</sub> H <sub>189</sub> O <sub>89</sub> N <sub>9</sub> S, iar pentru acizii fulvici, C <sub>68</sub> H <sub>91</sub> O <sub>48</sub> N <sub>3</sub> S, acestea însă diferă în funcție de natura materiilor prime și de procesele de obținere și separare utilizate.	25
Pentru obținerea fertilizantului care face obiectul prezentei inventii, ca sursă de substanțe organice naturale, cu proprietăți chelatante, s-a utilizat o soluție de substanțe humice conținând humăți și fulvați de potasiu, obținuți din lignit, prin extractie cu o soluție de hidroxid de potasiu în mediu oxidant de acid azotic, cu insuflare de aer. Soluția de humat de potasiu rezultată și utilizată pentru obținerea fertilizantului a avut o concentrație de 5...25 g/l K <sub>2</sub> O și 5...50 g/l acizi humici.	27 29 31
Caracterizate prin metoda de analiză termică diferențială (TG, DTG, DTA și DSC), substanțele humice extrase din masă cărbunoasă, lignit, utilizate pentru obținerea fertilizaților, se degradează în intervalul de temperatură 20...900°C, prin intermediul a două procese succesive, însotite de pierderi de masă.	33 35
Prima etapă este însotită de o pierdere de masă de 20...25% și se petrece până la temperatura de 175°C, iar a doua, de o pierdere de masă de 60...80%, și are loc în intervalul 345...650°C. Această etapă este însotită de un efect termic exoterm puternic, ce începe la 380°C și se încheie la 650°C. Primul proces, care constă în deshidratarea substanțelor humice, este endoterm, iar cel de-al doilea este exoterm și constă într-un proces de descompunere și/sau termooxidarea substanțelor humice.	37 39 41
Fertilizantul care face obiectul prezentei inventii este obținut prin introducerea într-o matrice de tip NPK, rezultată prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat/hidroxid de potasiu, folosind ca sursă de azot uree, azotat de amoniu și/sau, respectiv, sulfat de amoniu, sau dizolvarea fosfaților de potasiu, respectiv, amoniu, și adăugarea unei soluții de microelemente fier, cupru, zinc, mangan, magneziu, bor, chelatate cu sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, și a unei soluții de humat de potasiu.	43 45 47

1 Se dă în continuare 3 exemple de realizare a inventiei.

## Exemplul 1

3 48,72 g acid fosforic de concentrație 85% se neutralizează cu 469,72 g carbonat de  
5 potasiu, reacția având loc sub agitare continuă și la o temperatură constantă de 25...30°C,  
7 adăugarea treptată, păstrând temperatura la 28... 30°C, a 312,57 g uree, ca sursă de azot  
9 sub formă amidică, 29,4 g sulfat de amoniu, ca sursă de azot amoniacal, și sulf, rezultând  
11 o soluție de macronutrienți azot, fosfor, potasiu și mezoelementul sulf, și un pH = 6,2...6,5,  
13 ce se răcește la 20...25°C.

15 Peste soluția de macronutrienți obținută se adaugă 100 cm<sup>3</sup> dintr-o soluție de micro-  
17 elemente, ce conține, pentru un litru de fertilizant: 0,59 g cupru sub formă de CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O,  
19 0,53 g zinc sub formă de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 1,99 g fier sub formă de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0,61 g  
21 mangan sub formă de Mn(SO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O, 3,08 g magneziu sub formă de Mg(SO<sub>4</sub>) · 7H<sub>2</sub>O, 2,65 g  
23 bor sub formă de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, chelatare/complexate, sarea disodică a acidului etilendiamino-  
25 tetraacetic, respectiv, acid citric, și 300 cm<sup>3</sup> soluție humat de potasiu de concentrație  
30 g/l acizi humici și 10 g/ K<sub>2</sub>O, și se agită timp 1 h.

17 Fertilizantul complex, obținut conform inventiei, prezintă următoarele caracteristici:  
19 152,2 g/l azot total, din care 146 g/l sub formă amidică și 6,2 g/l amoniacală, 30 g/l pentaoxid  
21 de fosfor, 35 g/l oxid de potasiu și microelementele 0,15 g/l cupru, 0,12 g/l zinc, 0,40 g/l fier,  
23 0,20 g/l mangan, 0,30 g/l magneziu, complet chelatizate cu sarea disodică a acidului  
25 etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,30 g/l bor, 19,7 g/l sulf ca SO<sub>3</sub>, 22,7 g/l substanțe  
organice, din care 10 g/l substanțe humice, și un pH = 7...7,5.

23 Fertilizantul din exemplul 1 aplicat la rapiță pe cernoziom cambic, ca soluție de con-  
25 centrație 1%, în cantitate de 3...6 l/ha, a condus la sporuri de producție cuprinse în intervalul  
10...15%, iar aplicat la porumb cultivat pe cernoziom cambic, în doză de 200...300 l/ha, s-au  
obținut sporuri cuprinse în intervalul 36...39,0%.

## Exemplul 2

27 56,84 g acid fosforic de concentrație 85% se neutralizează cu 46,47 g hidroxid de  
29 potasiu, reacția având loc sub agitare continuă și la o temperatură constantă de 25...30°C,  
31 adăugarea treptată, păstrând temperatura la 28...30°C, a 308,7 g uree, ca sursă de azot, sub  
33 formă amidică, și 60 g azotat de amoniu, ca sursă de azot amoniacal și nitric, și 41,25 g  
35 sulfat de amoniu, ca sursă de azot amoniacal și sulf, rezultând o soluție de macronutrienți  
37 azot, fosfor, potasiu și mezoelementul sulf, și un pH = 6,3...6,8, care se răcește la 20...25°C.

39 Peste soluția de macronutrienți și mezoelemente obținută se adaugă 100 cm<sup>3</sup> dintr-o  
41 soluție de microelemente, ce conține, pentru un litru de fertilizant: 0,78 g cupru sub formă de  
43 CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 0,88 g zinc sub formă de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 1,99 g fier sub formă de FeSO<sub>4</sub> ·  
45 7H<sub>2</sub>O, 0,61 g mangan sub formă de Mn(SO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O, 3,08 g magneziu sub formă de Mg(SO<sub>4</sub>)  
· 7H<sub>2</sub>O, 2,65 g bor sub formă de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O chelatare/complexate, sarea disodică a  
acidului etilendiaminotetraacetic, respectiv, acid citric, și 100 cm<sup>3</sup> soluție humat de potasiu  
de concentrație 30 g/l acizi humici și 10 g/ K<sub>2</sub>O, și se agită timp 1 h.

41 Fertilizantul complex, obținut conform inventiei, prezintă următoarele caracteristici:  
43 176,9 g/l azot total, din care 147,2 g/l sub formă amidică, 19,2 g/l amoniacală și 10,5 nitrică,  
45 35 g/l pentaoxid de fosfor, 40 g/l oxid de potasiu și microelementele 0,20 g/l cupru, 0,20 g/l  
zinc, 0,40 g/l fier, 0,20 g/l mangan, 0,30 g/l magneziu, complet chelatizate cu sarea disodică  
a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,30 g/l bor, 28,3 g/l sulf ca SO<sub>3</sub>, 15,8 g/l  
substanțe organice, din care 3,3 substanțe humice, și un pH = 6,8....7,8.

47 Fertilizantul din exemplul 2, aplicat la viața de vie pe faeoziom argic, ca soluție de con-  
49 centrație 0,5%, în cantitate de 6...8 l/ha, a condus la sporuri de producție cuprinse în intervalul  
20...24%, iar aplicat la tomate cultivate pe cernoziom cambic în solar, în doză de  
150...200 l/ha, s-au obținut sporuri cuprinse în intervalul 32...40%.

**Exemplul 3**

Peste 640 cm<sup>3</sup> soluție UAN 32%, ce conține 15,5% azotat din azotat de amoniu și 16,5% din uree, se adaugă 16,25 g acid fosforic de concentrație 85%, 6,85 g sulfat de amoniu și se neutralizează cu 3,85 g carbonat de potasiu, reacția având loc sub agitare continuă și la o temperatură constantă de 25...30°C, rezultând o soluție de macronutrienți azot, fosfor, potasiu și mezoelementul sulf, și un pH = 7,2...8,0, care se răcește la 20...25°C.

Peste soluția de macronutrienți obținută se adaugă 100 cm<sup>3</sup> dintr-o soluție de microelemente ce conține, pentru un litru de fertilizant: 0,40 g cupru sub formă de CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 0,45 g zinc sub formă de ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 1,0 g fier sub formă de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0,31 g mangan sub formă de Mn(SO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O, 2,05 g magneziu sub formă de Mg(SO<sub>4</sub>) · 7H<sub>2</sub>O, 0,88 g bor sub formă de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O chelatare/complexate, sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, respectiv, acid citric și 330 cm<sup>3</sup> soluție humat de potasiu de concentrație 15 g/l acizi humici, și 8 g/K<sub>2</sub>O, și se agită timp 1 h.

Fertilizantul complex, obținut conform inventiei, prezintă următoarele caracteristici: 271,8 g/l azot total, din care 139,4 g/l sub formă amidică, 66,9 g/l amoniacală și 65,5 nitrică, 10 g/l pentaoxid de fosfor, 5 g/l oxid de potasiu și microelementele 0,10 g/l cupru, 0,10 g/l zinc, 0,20 g/l fier, 0,10 g/l mangan, 0,20 g/l magneziu, complet chelatizate cu sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,10 g/l bor, 5,5 g/l sulf ca SO<sub>3</sub>, 12,8 g/l substanțe organice, din care 4,95 substanțe humice, și un pH = 7,2...8,2.

Fertilizantul din exemplul 3, aplicat radicular la floarea-soarelui cultivată pe cernoziom cambic nefertilizat, de bază în 2 tratamente, ca soluție de concentrație 10% și volum 500 l/ha, a condus la sporurile de producție de 22...25%.

3        1. Fertilizant complex lichid, cu aplicare foliară sau radiculară, perfect miscibil cu apă,  
4        cu un raport echilibrat în macronutrienți, o concentrație mare în microelemente, care favorizează  
5        nutriția suplimentară rapidă a plantelor, în funcție de metoda de aplicare și fazele de  
6        vegetație, **caracterizat prin aceea că** este constituit din: 152,2...271,8 g/l azot total, din care  
7        139,4...147,2 g/l sub formă amidică, 6,2...66,9 g/l amoniacală și 0...65,5 nitrică, 10...35 g/l  
8        pentaoxid de fosfor, 5...40 g/l oxid de potasiu și microelemente constituite din 0,1...0,2 g/l  
9        cupru, 0,1...0,2 g/l zinc, 0,2...0,4 g/l fier, 0,1...0,2 g/l mangan, 0,2...0,3 g/l magneziu, complet  
10        chelatizate cu sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,1...0,3 g/l bor,  
11        5,5...28,3 g/l sulf ca  $\text{SO}_3$ , 12,8...22,7 g/l substanțe organice, din care 3,3...10 g/l substanțe  
12        humice, și cu un  $pH = 6,8....8,2$ .

13        2. Metodă de aplicare a fertilizantului complex lichid, definit în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** se administrează produsul sub formă de soluție apoasă de concentrație 0,1...10%, în cantitate de 200...10000 l/ha, în 2...3 tratamente, în funcție de proceful de fertilizare foliară sau radiculară, tipul de cultură și faza de vegetație a plantei, respectiv, în doze de 50...300 l/ha la aplicarea radiculară prin încorporare în sol.

