



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00754**

(22) Data de depozit: **22.03.2013**

(30) Prioritate:

10.04.2012 IT VE2012A000013

(41) Data publicării cererii:

30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **EP 2013/056081 22.03.2013**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2013/152943 17.10.2013**

(71) Solicitant:

• **DEPURAQUE S.R.L., VIA PRIMO
MAZZOLARI S.C., CHIETI, IT**

(72) Inventatori:

• **TONOLO GIORGIO, (DECEDAT), IT**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A SUBSTANȚELOR HUMICE
DIN PERCOLAT PROVENIT DIN DEPOZITE URBANE DE
GUNOI SOLID SAU ALTELE ASEMENEA ȘI SUBSTANȚE
HUMICE OBTINUTE PRIN PROCEDEU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a substanțelor humice din percolat provenit din depozite urbane de gunoi solid sau altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în aceea că, în timpul etapei de maturare cu pH de 7...10, are loc supunerea percolatului unei etape de evaporare-concentrare la o temperatură de 50...130°C și o presiune de 5...200 kPa, după care percolatul concentrat este supus unei etape de

acidulare cu un acid anorganic la un pH de 1...3, pentru precipitarea substanțelor humice care, în continuare, sunt separate din faza lichidă, rezultând substanțele humice brute.

Revendicări: 12

Figuri: 1



PROCEDEU DE RECUPERARE A SUBSTANȚELOR HUMICE DIN PERCOLAT PROVENIT DIN DEPOZITE URBANE DE GUNOI SOLID SAU ALTELE ASEMENEA ȘI SUBSTANȚE HUMICE OBTINUTE PRIN PROCEDEU

Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a substanțelor humice din percolatul provenit din depozite urbane de gunoi solid sau altele asemenea și la o substanță humică obținută prin acest procedeu.

Substanțele humice sunt substanțe organice complexe cu structură variabilă și, încă, incomplet definită (structură macromoleculară, supramoleculară), care constă din catene ramificate, în principal, dar nu exclusiv, mono și policiclică, incluzând heterocicluri, aromatice cu grupe funcționale, în principal, carboxil, fenol și hidroxil, dar și eteri, esteri, amino, etc.

Aceste substanțe se clasifică în funcție de "solubilitatea" lor în apă (mai precis, capacitatea acestora de a forma "soluri" coloidale) la diferite valori ale pH-ului (acid pH 0-7, neutru pH 7, bazic pH 7-14), după cum se indică mai jos:

- acizi humici (HA) insolubili la pH acid și solubili la pH bazic
- acizi fulvici (FA) solubili la pH acid și la pH bazic
- humine insolubile la pH acid și la pH bazic

Aceste caracteristici de solubilitate fac ca substanțele humice să fie extrase din minerale cărbunoase cum ar fi leonardit, lignit, turbă și de asemenea, recent, din compușii produși prin transformarea și stabilizarea, în instalații controlate, a gunoiului menajer organic, cum ar fi fracția organică a gunoiului menajer solid, urban (S.U.R).

Leonarditul, care se formează prin descompunerea lentă a substanțelor organice (în special a ligninei), este faza oxidată la suprafață cea mai recentă a transformării geochimice a substanțelor organice vegetale din turbă și lignit. Acesta este deosebit de bogat în substanțe humice, care se extrag în soluție apoasă bazică de hidroxid de potasiu (pH 9-12). Aceste soluții, care pot conține săruri anorganice solubile în apă bazică în cantități variabile, în funcție de zonele de origine, se comercializează în mod normal, cu diferite concentrații de substanțe humice, în special ca amelioratori pentru sol în agricultură. În acest sens, substanțele humice modifică caracteristicile solurilor și ameliorează creșterea și sănătatea celor mai diferite culturi agricole atât prin tratarea solului cât și prin aplicare foliară.

În special, substanțele humice ameliorează:

- capacitatea de retenție a apei în sol;
- structura și fertilitatea solului; prin efectul de chelatizare a grupelor funcționale prezente în substanțele humice se previne îndepărtarea prin spălare a nutrienților și a microelementelor (fier, calciu, fosfor, etc.) și se mărește accesibilitatea acestora în timp cu avantajul creșterii și sănătății plantelor.

Substanțele humice sunt practic ne-biodegradabile; acestea constau din macromolecule cu masă moleculară medie (FA) și masă moleculară înaltă (HA), cu părți hidrofobe și grupe funcționale hidrofile care sunt parțial acide și în formele lor salifiate cu metale alcaline prezintă proprietăți tensioactive care le fac apte de a fi folosite ca agenți tensioactivi pentru spălarea pământului și a solurilor, în vederea decontaminării acestora de hidrocarburi și/sau de metale grele folosind, de asemenea, proprietățile lor de chelatizare a diferitelor metale grele.

Substanțe similare substanțelor humice, dar nu de origine naturală, s-au obținut prin oxidarea controlată a cărbunelui și s-au propus ca amelioratori ai solului sau pentru inertizarea cenușii industriale bogată în metale grele.

Se cunoaște că, în funcție de calitatea gunoii menajer și de gradul de maturare al depozitului de gunoi și de nivelul de ploi, percolatul din depozitele S.U.R. poate conține cantități de substanțe humice (0,05-5% în greutate) considerate interesante pentru scopuri industriale și comerciale; totuși recuperarea directă a acestora din percolat prin metode cunoscute nu permite obținerea unui produs, la un cost competitiv, care să fie lipsit de diferite impurități prezente în percolat, în special în ceea ce privește compușii cu azot și amoniac și, ca urmare, inadecvat pentru o utilizare similară substanțelor humice obținute prin metodele descrise anterior.

Problema prezentei invenții este de a realiza un procedeu care să permită obținerea de substanțe humice de calitate comercială din percolatul din depozite S.U.R. și gunoi menajer similar, cu un consum mai mic de reactivi (acizi, aditivi) și prin folosirea de tehnologii simple, care pot fi integrate și utilizate cu tehnologiile existente, astfel încât să necesite investiție mică și costuri de exploatare scăzute.

În rezolvarea acestei probleme trebuie luate în considerare următoarele.

Concentrația de substanțe humice în percolat se modifică cu durata (vârsta) de activitate a depozitului S.U.R.; succesiunea etapelor de degradare biologică care au loc asupra unei componente organice a gunoiului menajer depozitat se cunoaște a fi următoarea:

- o etapă inițială scurtă, de biodegradare aerobă, în principal datorită oxigenului interstițial, în timpul căreia este o producție mică de percolat sau de substanțe humice;

- o a doua etapă prelungită, de degradare anaerobă, care la rândul ei este împărțită în două etape succesive:

- a) etapa acidogenă, în care se formează acizi grași volatili și dioxid de carbon prin fermentație, cu o scădere consecutivă a pH-ului. Se formează o cantitate mare de percolat cu pH acid (5-6) având BOD₅ ridicat, concentrație ridicată de săruri, mobilizare a metalelor grele, dar o prezență scăzută de substanțe humice;

- b) etapa acetogenă, în care acizii volatili cu catenă scurtă formați prin fermentație sunt degradați de bacteriile acetogene la acid acetic, un substrat al bacteriilor metanogene. Se produce metan, hidrogenul și dioxidul de carbon scad și pH-ul crește. Percolatul prezintă o concentrație mai mică de metal și BOD₅ decât în etapa anterioară și o creștere în substanțe humice și a concentrației de amoniac;

- c) etapa metanogenă, în care se formează o cantitate mare de metan prin prevalența bacteriilor metanogene, hidrogenofile și mai presus de toate a celor acetofile (răspunzătoare de producția a 70% din metan). Această etapă caracterizează "maturitatea" depozitului de gunoi: percolatul prezintă pH neutru-alkalin (7-10); concentrații scăzute de acid volatil și de solide dizolvate (BOD₅ scăzut), mobilitate scăzută a metalelor grele (de exemplu Fe, Zn), concentrație ridicată de amoniac, concentrație maximă de substanțe humice.

Percolatul dintr-un depozit de gunoi "matur" este, de fapt, recognoscibil vizual prin culoarea brun închis tipică substanțelor humice (culoare brun-neagră a HA; culoare galben-brun a FA). Studiile efectuate privind natura chimică și structurală a substanțelor humice obținute din percolatul din diferite depozite S.U.R., prin analize chimico-fizice (spectroscopie, UV, FTIR, RMN, etc.), au

arătat că acestea sunt similare, dar nu egale, cu cele obținute prin extracție din leonardit, turbă, lignit, compost.

În purificarea percolatelor depozitelor de gunoi, substanțele humice se îndepărtează, în principal, împreună cu hidroxizii și carbonații bazici ai metalelor grele, prin precipitare/limpezire prin floculare cu săruri de aluminiu și de fier, hidroxid de calciu, floculanți organici, etc. implementate prin tehnologii cu membrane (ultrafiltrare, osmoză inversă), care, însă, se colmatează cu ușurință cu substanțele humice. Nămolurile produse prin purificarea percolatului se reciclează, de regulă, la depozitul de gunoi sau se evacuează în alt mod, acestea nefiind convenabile din punct de vedere economic pentru recuperarea substanțelor humice de calitate comercială satisfăcătoare.

Percolatul "matur" este o soluție bazică de substanțe humice și se clasifică, în mod normal, conform reglementărilor din Italia și a celor Europene, ca "gunoi menajer percolat, nepericulos în mod special" (CER cod 190703). Este posibilă, de asemenea, o filtrare inițială pentru ca orice "solide suspendate" să fie la valori scăzute, sub 500 mg/litru, cunoscut fiind că unele microimpurități organice periculoase, cum ar fi policlordibenzodioxinele și policlordibenzofuranii, în caz că sunt prezente, sunt practic absorbite în materialul insolubil sub formă de particule (solide suspendate).

Problema invenției este de a recupera substanțele humice din această soluție și de a le purifica de orice impurități prezente care le fac neadecvate pentru orice utilizare specifică.

În prezenta invenție s-a constatat că dacă în loc de a trata percolatul matur la pH 7-10 cu acid anorganic, de exemplu acid sulfuric, până la precipitarea completă a substanțelor humice la pH 2-2,5, aceeași operație se efectuează pe percolat după concentrarea acestuia, de la zece până la de douăzeci de ori, prin evaporare, de exemplu sub vid, este suficient să se utilizeze o cantitate de acid anorganic egală cu un sfert din cea care s-ar folosi pentru tratarea aceleiași cantități de percolat neconcentrat. Această reducere de aproximativ patru ori a consumului specific de acid se realizează prin scăderea semnificativă a alcalinității percolatului în timpul procedurii de concentrare, datorită descompunerii termice a bicarbonaților și în special a bicarbonatului de amoniu, prezent de regulă în concentrație ridicată în percolatul matur, în

amoniac și dioxid de carbon, care se îndepărtează ulterior din percolat prin evaporare.

Alt avantaj al precipitării acide a substanțelor humice din percolat concentrat prin evaporare, de exemplu sub vid, este absența practic totală în percolatul concentrat și, ca urmare, în substanțele humice precipitate din acesta, a posibilelor impurități volatile, organice (acizi carboxilici, hidrocarburi, alte substanțe organice alifatice/aromatice, inclusiv halogenate și cu azot) sau anorganice (în principal amoniac); aceasta facilitează etapa de purificare ulterioară a substanțelor humice pentru a obține substanțe humice de calitate comercială.

Alt avantaj este acela că etapa de precipitare a substanțelor humice cu acid se poate efectua la temperatură ridicată, 50-100°C, la temperatura percolatului concentrat evacuat din evaporator, fără costuri energetice suplimentare, îmbunătățind astfel morfologia precipitatului și eficiența etapelor ulterioare de separare solid-lichid și de purificare prin spălare cu apă, eventual acidulată cu acid anorganic la pH <7, pentru a reduce impurități cum ar fi săruri anorganice și compuși organici solubili în apă.

Alt avantaj al operării pe percolat concentrat este acela că în timpul evaporării acesta suferă tratament termic, la temperaturi de 50-130°C, un timp de staționare mediu ridicat (2-7 ore), cu reducerea ulterioară a încărcării bacteriene inițiale, care, în continuare, se reduce în etapa următoare de acidulare la pH 2, obținând un produs practic lipsit de bacterii nocive, cum ar fi *Escherichia coli* și *salmonella*.

În cele din urmă, prezenta invenție, pe lângă implicațiile economice avantajoase (substanțele humice fiind un produs valoros care, pe lângă utilizările curente menționate, își poate găsi alte aplicații profitabile în viitor), are și valabilitate ecologică considerabilă, deoarece se recuperează din gunoaie menajere o substanță înalt eco-compatibilă deosebit de utilă pentru recuperarea și ameliorarea solurilor aride și/sau epuizate, favorizând conversia dioxidului de carbon în biomasă vegetală pentru scopuri alimentare sau pentru formarea de surse de energie regenerabile, cu reducerea succesivă a emisiei acestui gaz de seră în atmosferă.

Problema invenției este rezolvată printr-un procedeu de recuperare a substanțelor humice din percolatul provenit din depozite de gunoaie solide urbane sau altele asemenea, după cum se descrie în revendicarea 1.

O formă de realizare preferată a prezentei invenții este explicată, în continuare, cu referire la diagrama bloc însoțitoare și la unele exemple care nu sunt limitative.

După cum se poate vedea din diagrama bloc, în procedeul conform invenției, dacă percolatul provenit dintr-un depozit S.U.R. sau altul asemenea în faza de "maturare" conține solide suspendate, acesta se filtrează inițial cu filtre adecvate cum ar fi filtre de nisip, microfiltre, decantoare, centrifuge, pentru a obține o concentrație de "solide suspendate" sub 500 mg/litru (determinată prin metoda IRSA-CNR 2090) pentru a îndepărta orice substanțe organice contaminante, cum ar fi policlordibenzodioxine și policlordibenzofurani care, dacă sunt prezente, se cunoaște că sunt adsorbite în materialul sub formă de particule solide suspendate.

Percolatul sub formă de particule are pH neutru sau bazic (pH 7-10), este de culoare brun, conține cel mult 0,1% în greutate substanțe organice determinate ca diferența dintre solidele de la 105°C (R105) și solidele de la 600°C (R600), determinate prin metoda IRSA Q64(2) 84 met.02 și, în special, peste 0,05% în greutate carbon humic, determinat prin metoda DM 23-01-91 S.O.G.U No. 29/91.

Percolatul se supune, apoi, unei etape de evaporare continuă, sub vid, la o presiune de 5-200 KPa, la temperatura de 50-130°C, de preferință printr-un procedeu continuu cu efect multiplu, un timp de staționare mediu de 2-7 ore, până la obținerea unui reziduu lichid cu un volum redus la 1/5 - 1/29 din volumul inițial de percolat, la pH bazic de 8-11.

Percolatul concentrat conține toate substanțele humice în soluție, în special acizi humici solubili în mediu bazic, acizi fulvici și săruri anorganice, în special cloruri, sulfati, fosfati, silicați alcalini (săruri de Na, K) și silicați alcalino-pământoși (săruri de Ca, Mg).

Apa condensată din etapa de evaporare-concentrare conține impurități volatile prezente în percolatul inițial, cum ar fi amoniac, substanțe organice volatile, hidrocarburi, substanțe organice halogenate. Aceste substanțe se elimină din apa condensată într-o etapă ulterioară de stripare/absorbție, care

permite recuperarea soluției de sulfat de amoniu, utilizabil în industrie. Apa de condensare, purificată în acest fel, se poate utiliza în etapa de spălare acidă a substanțelor humice brute sau evacua la sistemul de canalizare publică, în ape de suprafață sau în sol, după o eventuală purificare suplimentară prin procedee cunoscute, de exemplu prin oxidare, adsorbție pe cărbune activ, ultrafiltrare, osmoză inversă, etc., pentru a obține limitele de contaminare acceptabile pentru evacuare.

Percolatul concentrat se supune unei etape de acidulare prin adăugare, sub agitare, a unei soluții apoase de acid organic, de exemplu acid sulfuric concentrat 37,5 %gr., acid clorhidric 37,5% gr., acid fosforic 75% gr., la o temperatură între temperatura ambiantă și punctul de fierbere al percolatului concentrat, într-un utilaj de precipitare discontinuu sau continuu, de exemplu în trei etape, cu linie continuă de distribuire a acidului, cu controlul pH-ului și cu agitare, de exemplu prin reciclare cu amestecătoare statice, până la precipitarea completă a unui solid floconos de substanțe humice, la pH 1-3 de preferință constant la 2,0; cantitatea de acid necesară variază în funcție de tipul de percolat și de tipul acidului: de exemplu pentru un percolat matur, acidul sulfuric 37,5% gr. poate fi de aproximativ 10% vol. din volumul de percolat concentrat.

Precipitarea substanțelor humice începe la pH 4,5-4,0, cu eventuală formare de spumă, care poate fi redusă și controlată prin adăugare de cantități mici de agent anti-spumant, de exemplu de tip silicon; sistemul de acidulare și de precipitare este prevăzut cu mijloace de agitare, mijloace de evacuare și de tratare a vaporilor și a substanțelor necondensabile, cum ar fi dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat și substanțe acide anorganice și organice volatile la respectivele condițiile de pH și temperatură; ca urmare, această etapă contribuie, de asemenea, la purificarea substanțelor humice de substanțe care ar reduce calitatea acestora, de exemplu sulfuri nocive cu miros neplăcut.

Substanțele humice se supun apoi unei etape de separare solid/lichid, realizată prin una sau mai multe dintre metodele cunoscute cum ar fi prin filtrare, incluzând filtrarea sub vid, centrifugare, decantare, flotație, etc. Pentru a îmbunătăți eficiența acestor operații, poate fi oportună adăugarea cantităților mici, în general sub 1,0%vol, agenți de floclare polimerici, cum ar fi poliacriilați, polielectroliți cationici pe bază de poliacrilamide, aditivi care, în orice caz, nu influențează calitatea produsului final.

La terminarea acestor etape se obțin următoarele:

- o soluție acidă de săruri anorganice la pH 1-3, de preferință 2,0, în cantitate de 20-90% vol. din suspensia obținută anterior prin acidulare, conținând o parte de acizi fulvici (colorare galbenă) și alte substanțe organice nevolatile solubile în apă, prezente în percolatul inițial; această soluție se alimentează la o secțiune de neutralizare, la pH mai mare de 4 și apoi la evacuare sau la o etapă de concentrare și cristalizare pentru separarea prin precipitare în special a sărurilor alcaline și a celor de metale grele, în principal cloruri și sulfati, în timp ce apele de condensare se recuperează și se reciclează la următoarea secțiune de spălare sau se evacuează, după o eventuală tratare.
- o suspensie acidă concentrată de substanțe humice brute cu pH 1-3, de preferință 2,0, în cantitate de 80-10% vol. din suspensia de substanțe humice brută, obținută anterior prin acidularea percolatului concentrat, cu solide la 105°C de 10-80% gr. substanțe humice brute, constând în principal din acid humic și într-o mai mică măsură acid fulvic. Substanțele humice brute se dizolvă apoi ca humați alcalini solubili prin adăugarea unei soluții apoase de hidroxid alcalin, de preferință de potasiu, la pH 5,0-10,0, de preferință pH 7,0; se obține o soluție apoasă de substanțe humice brute care, eventual diluată, se poate folosi ca ameliorator pentru sol în agricultură, după verificarea complianței, din punct de vedere calitativ și cantitativ, cu limitele analitice prevăzute de reglementările curente pentru produse de origine similară, cum ar fi nămolul de la instalațiile de purificare a apei municipale și composturile din fracția organică S.U.R.

Dacă este necesar, înainte de dizolvare în soluție apoasă de hidroxid alcalin, substanțele humice brute se purifică prin spălare cu apă, eventual provenită de la purificarea condensatelor produse în etapele de evaporare ale prezentului procedeu (Fig. 1), acidulată la pH <7 cu acid anorganic, de exemplu acid sulfuric și/sau acid clorhidric și/sau acid fosforic, prin metode cunoscute de spălare discontinuă sau continuă.

Se obține o suspensie de substanțe humice purificate cu un conținut de solide la 105°C de 10-80% gr., de preferință 40%, cu pH 5-7 și salinitate scăzută, exprimată ca solide la 600°C, sub 15% gr., de preferință 5% gr.

Dacă se consideră necesar, soluția apoasă de substanțe humice brute sau purificate, solubilizate ca humați alcalini, poate fi în continuare purificată prin tratare cu produse adsorbante solide, cum ar fi cărbune activ, caolin, argilă etc.,

pentru a îndepărta orice microimpurități organice, cum ar fi alchilftalați, în special 2-etil-hexilftalat, nonil- și octil-fenoli, bisfenol A.

Soluția apoasă de substanțe humice brute sau purificate descrisă mai sus, pe lângă utilizarea, după eventuala diluție, ca ameliorator pentru sol pentru culturi agricole, conform limitelor calitative și cantitative prevăzute de reglementări, poate fi transformată în următoarele forme similare celor existente pe piața substanțelor humice:

- produs sub formă de pulbere sau granulat cu conținut în umiditate de 10-30% gr., obținut prin uscare, de exemplu în bazine lagunare și expunere la aer, în cuptoare cu încălzire electrică sau cu microunde, raze infraroșii, etc.,
- produs sub formă de soluție de humat de fier (II) obținută prin adăugarea de sulfat feros la soluția bazică,
- produs sub formă de suspensie sau uscat de humat de calciu sau magneziu obținut prin adăugare de CaO , Ca(OH)_2 sau MgO sau Mg(OH)_2 , la pH >7, cu precipitarea humaților insolubili de calciu sau magneziu, la pH bazic.

Următoarele exemple ilustrează prezenta invenție fără, însă, a o limita.

Exemplul 1

La 100 ml de percolat filtrat ca atare (proba 1p), provenit dintr-un depozit de gunoi S.U.R. "matur" (A), cu mai puțin de 500 mg/l solide suspendate, de culoare brun, având caracteristicile prezentate în Tabelul 1, se adaugă, la temperatura ambiantă, sub agitare continuă, cantități incrementale (ml), succesive, de soluție apoasă 37,45% de acid sulfuric, densitate 1,28 g/ml, măsurând pH-ul cu un pH-metru prevăzut cu un electrod de sticlă calibrat și la fiecare adăugare de acid se înregistrează valorile la pH constant.

Inițial, se observă efervescentă cu formare de spumă, care se reduce și se controlează prin adăugare de agent antispumant pe bază de silicon (0,2 ml de soluție 10% Dinapan 16WD). La aproximativ pH 4, începe formarea unui precipitat brun floconos, culoarea soluției trecând spre galben, efervescenta și spumarea încetează și se continuă adăugarea de acid sulfuric.

La pH 2 se întrerupe adăugarea de acid sulfuric și o porțiune a suspensiei se pune într-o fiolă și se centrifughează la 3200 rpm, timp de 10 minute și supernatantul se separă ca soluție limpede. La aceasta s-a adăugat acid sulfuric; nu s-a mai observat formare suplimentară de precipitat, astfel

precipitarea s-a considerat practic completă. Tot produsul obținut s-a centrifugat într-un aparat de laborator adecvat, la 3200 rpm, timp de 10 minute și supernatantul limpede s-a separat de precipitat, suspensia de la partea inferioară constând din substanțe humice brute umede în cantitate de 10 g (proba HS1) cu caracteristicile chimice prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 3 prezintă pentru respectiva probă (1p) cantitățile, exprimate în volum și greutate, de acid sulfuric 37,45 în greutate adăugat și valorile pH obținute după fiecare adăugare; la pH 2,2 s-au folosit 1,97 g acid sulfuric pur (20,1 mmoli) per 100 ml percolat ca atare.

S-au concentrat, prin evaporare într-un aparat de laborator Rotavapor, 2000 ml din respectivul percolat (proba 1p), la o temperatură de 70°C, sub vid, la presiune de 46 Kpa, timp de aproximativ trei ore, până la o reducere a volumului de 11 ori, pentru a obține 182 ml percolat concentrat (proba 1pc, caracteristicile în Tabelul 1) de culoare brun închis și 1818 ml de condensat apos. După răcire la temperatura ambiantă, s-au adăugat cantități de acid sulfuric la 100 ml de percolat concentrat, proba 1pc (corespunzând la 1100 ml percolat ca atare) și s-a măsurat pH-ul până la precipitarea completă a substanțelor humice, în același mod și cu aceleași observații ca pentru proba 1p descrisă anterior; după centrifugare s-au obținut 41,8 g substanțe humice brute umede (proba HS1c) cu caracteristicile prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 3 prezintă volumele (ml) și greutatea (g) de acid sulfuric folosit și pH-ul pentru:

- 1) Proba 1p per 100 ml percolat ca atare;
- 2) Proba 1pc per 100 ml percolat concentrat de 11 ori (corespunzător la 1100 ml percolat ca atare);
- 3) Proba 1pc normalizată la 100 ml percolat ca atare (corespunzător la 9,09 ml percolat concentrat).

Comparația arată că s-au folosit 5,71 g (5,82 mmoli) acid sulfuric per 100 ml de percolat concentrat (1pc), ceea ce calcul corespunde la 0,519 g (5,29 mmoli) acid sulfuric per 100 ml percolat ca atare, înainte de concentrare; în timp ce pentru proba neconcentrată (proba 1p) a fost necesară o cantitate mai mare, 1,97 g (20,1 mgmoli) acid sulfuric per 100 ml percolat ca atare (proba 1p), cu o creștere de aproximativ de 3,7 ori a acestui consum.

Tabelul 2 prezintă diferențele dintre caracteristicile chimice ale celor două probe, produsul concentrat (produsul HS1c) prezintă un conținut de solide la 105°C mai ridicat, 23,50%, un nivel bun de carbon humic și fulvic, nivele scăzute de metale grele și un nivel ridicat de săruri alcaline solubile (sodiu, potasiu), care se pot reduce eventual prin spălări ulterioare.

Acest exemplu evidențiază noutatea invenției, care constă în implementarea precipitării inovative cu acid a percolatului concentrat obținut prin evaporare termică, prin aceasta realizând o reducere importantă a cantității necesare de acid, cu avantajul economic consecutiv.

Referitor la eventuala contaminare a percolatului ca atare (proba 1p) și a concentratului corespunzător (proba 1pc) cu compuși organici nocivi, s-au urmărit în aceste probe, prin metode analitice normale cu sensibilitate și specificitate adecvată, următorii compuși:

- policlorbifenili (PCB);
- hidrocarburi policiclice aromatice (APH) (naftalină, benzo(e)piren, acenaftilen, acenaften, fluorin, fenantren, piren, benzo(a)antracen, crisen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(123cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(al)piren, dibenzo(ae)piren, dibenzo(ai)piren, dibenzo(ae)piren);
- compuși alifatici halogenați carcinogeni (bromformio, 1,2-dibrommetan, clordibrommetan, bromdiclormetan);
- compuși alifatici clorurați necarcinogeni (1,1-diclorețan, 1,2-diclorețan, 1,1,1-triclorețan, 1,2-dicloropropan, 1,1,2-triclorețan, 1,2,2-tricloropropan, 1,1,2,2-tetraclorețan)
- compuși alifatici clorurați carcinogeni (clormetan, diclormetan, cloroform, clorură de vinil, 1,2-diclorețan, 1,1-diclorețilenă, triclorețilenă, tetraclorețilenă);
- compuși aromatici clorurați (clorbenzen, 1,2-diclorbenzen, 1,4-diclorbenzen, 1,2,4-triclorbenzen);
- solvenți organici aromatici (benzen, toluen, etil benzen, stiren, xileni, izopropilbenzen).

Rezultatele corespunzătoare pentru toți compușii organici menționați au avut un conținut sub limitele de determinare a metodelor analitice, de 1 mg/kg. Sub respectivele limite de determinare analitică au fost următorii:

- hidrocarburi totale (< 10 mg/kg);
- hidrocarburi C<12 (< 5 mg/kg);
- hidrocarburi C>12 (< 5 mg/kg).

Ca urmare, chiar după o concentrare de 11 ori, percolatul (A) din depozit de gunoi "matur" nu a prezentat, în limitele de determinare analitică specificate, contaminare cu respectivii compuși organici nocivi.

Exemplul 2

2000 ml Percolat (A) din depozit de gunoi "matur" ca în Exemplul 1 s-au concentrat în laborator prin aceeași metodă, temperatură și presiune ca în Exemplul 1 cu obținerea a 166 ml percolat concentrat de 12 ori (proba 2pc).

S-au adăugat cantități succesive de acid fosforic 75% gr. (d:1.5), sub agitare, la temperatura ambiantă, la o porțiune de 100 ml din respectivul percolat concentrat, cu măsurarea continuă a pH-ului, ca în exemplul anterior; cantitățile, în volum și greutate (ml și g) și pH-ul, sunt prezentate în Tabelul 4 per 100 ml de percolat concentrat și pentru cantitatea de 8 ml concentrat corespunzătoare la 100 ml percolat neconcentrat, ca atare.

Se poate observa că precipitarea substanțelor humice începe, ca în Exemplul 1, la pH 4,4 și se termină la pH 2,3; acidul fosforic utilizat fiind de 143 mmoli per 100 ml percolat concentrat și 11,48 mmoli per 100 ml percolat ca atare.

Pentru a îmbunătăți capacitatea de filtrare a precipitatului, s-a adăugat o soluție de agent de floculare, Hydrapol C180 (80 mg/100ml), apoi, după agitare, amestecul s-a filtrat prin hârtie de filtru (bandă neagră), sub vid (0,8 KPa presiune reziduală); s-au obținut substanțe humice umede pentru 31,7% gr/gr percolat concentrat, cu solide la 105° 26% gr. (R105).

Utilizarea acidului fosforic permite obținerea substanțelor humice care conțin fosfați, de regulă folosite ca fertilizanți în agricultură, în felul acesta valorificând materiile prime utilizate în prezenta invenție.

Exemplul 3

S-a obținut un percolat concentrat industrial prin evaporare termică, sub vid, într-o instalație care funcționează într-un depozit de gunoi "matur" (B) având următoarele caracteristici:

pH: 9,6

solide la 105°C (R105): 14,1% gr.

solide la 600°C (R600): 10,0% gr.

substanțe organice (R105- R600): 4,37% gr.

cloruri (Cl): 3,9% gr.

sulfați (SO₄): 0,4% gr.

200 ml din respectivul percolat (proba 3pc) s-au încălzit la 65°C, pentru a simula posibila precipitare prin acidulare la temperatura de ieșire din concentrator, apoi, menținând proba încălzită, s-au adăugat cantități progresive de acid sulfuric 37,45%gr. în același mod ca în Exemplul 1, cu determinarea continuă a pH-ului, care la sfârșitul precipitării a fost pH: 2,2; au fost necesari 22 ml de acid sulfuric (egal cu 11% vol din percolatul concentrat).

Tabelul 5 prezintă cantitățile, exprimate în volum și greutate, de acid sulfuric 37,45% gr. adăugat la 100 ml de percolat concentrat (proba 3pc) și valorile pH-ului obținut după fiecare adăugare; în total au fost necesari 53,8 mmoli/100ml percolat concentrat, o valoare foarte similară celei găsite în Exemplul 1 de 58,2 mmoli/100 ml de percolat concentrat diferit.

Substanțele humice brute umede (7,1% gr. proba 3pc) s-au separat din suspensia obținută prin centrifugare, ca în Exemplul 1, având solide la 105°C: 28,9 % gr; solide la 600°C: 17,1% gr.; (R105- R600): 10,8% gr.

Supernatantul, este o soluție limpede galben-brun de 92,9% gr. cu R105: 14,67% gr. și R600: 12,5 % gr.; (R105- R600): 2,17% gr.

Pentru a verifica eficiența purificării de sărurile solubile prin spălare cu apă, s-a adăugat o cantitate egală (raport 1/1 în greutate) apă acidulată la pH 1 cu acid sulfuric; după amestecare normală prin agitare, s-a separat prin centrifugare supernatantul, care constă dintr-o soluție galbenă, limpede, de precipitatul de substanțe humice spălat; R105; R600; clorurile; sulfații s-au determinat pe ambele fracții; s-au efectuat patru spălări succesive.

Tabelul 6 prezintă rezultatele analitice, din care se poate observa că:

- în supernatant cantitățile extrase s-au redus cu aproximativ 50% gr. la fiecare spălare la raport de 1/1 gr.; după a 4-a spălare, valorile determinărilor făcute s-au redus la aproximativ 10% din valoarea inițială, indicând o capacitate satisfăcătoare de extracție a sărurilor solubile;

- în substanțele humice precipitate se poate observa că după a 4-a spălare R105 s-a redus la 10,7% gr.; R600 s-a redus la 10,4% gr., în timp ce substanțele organice (R105-R600) au fost de 11,5% gr., practic nemodificate. Aceste rezultate demonstrează ușurința purificării substanțelor humice de sărurile solubile prin spălări cu apă, mai eficient cu apă acidulată. Într-un sistem tehnologic integrat se poate folosi apa provenită din condensatele din etapa de concentrare termică, incluzând cea de sub vid, așa cum se indică în diagrama de proces din Figura 1.

Exemplul 4

S-au adăugat, sub agitare, 20 ml soluție de antispumant siliconic, utilizat în Exemplul 1, la 25 kg percolat concentrat industrial (proba 4pc), provenit de la instalația care funcționează la același depozit de gunoi (B) ca în Exemplul 3, dar la o perioadă diferită și având următoarele caracteristici:

pH:	9,6
densitate	1,1 g/ml
solide la 105°C (R105):	13,8 %gr.
600°C (R600):	10,5 %gr.
substanțe organice (R105- R600):	3,3 % gr
calciu (Ca):	0,22% gr.
sodiu (Na):	3,0% gr.
magneziu (Mg):	0,1% gr.

și, sub controlul efervescenței și a spumei corespunzătoare, s-au adăugat 2,7 litri de acid sulfuric 37,45% gr., la 20°C, până la pH 2,1; s-a obținut un precipitat floconos de culoare brun închis la care s-au adăugat 25 g flocculant Idrapol C180; produsul s-a menținut sub agitare timp de 1 oră și apoi s-a filtrat prin gravitație, printr-un material nețesut din polipropilenă, tip Polyfelt TS20(4.01), separând precipitatul și obținând 2,5 kg substanțe humice brute umede.

S-a preluat o fracție de 10 g substanțe humice brute umede și s-a spălat cu apă acidulată la pH 1, cu acid sulfuric la un raport 1/1 v/v substanțe humice brute/apă, urmată de centrifugare și separarea precipitatului; în total, s-au efectuat patru spălări, în etape succesive, pentru îndepărtarea sărurilor solubile în apă. S-a obținut o probă de substanțe humice purificate (proba HS4). Rezultatele analizelor probei HS4, exprimate în %gr. solide la 105°C și metodele

utilizate sunt prezentate în Tabelul 7. În special, se poate observa un conținut în solide ridicat la 600°C cu conținut ridicat de calciu (Ca) (9,5%gr.) și conținut ridicat de sulfat (SO_4) (30,5% gr.), la un raport molar (0,7:1), astfel se prezumă prezența majorității ionului sulfat (SO_4) ca sulfat de calciu (CaSO_4).

Compoziția probei HS4, parțial prezentată mai jos, evidențiază un conținut redus de clorură (Cl), sodiu (Na) și potasiu (K):

sulfați (SO_4):	30,5 %s/s
cloruri (Cl):	0,37 %s/s
calciu (Ca):	9,5 %s/s
silice (SiO_2):	5,9 %s/s
sodiu (Na):	0,22 %s/s
potasiu (K):	0,08 %s/s

Ca urmare, prin acidulare cu acid sulfuric, împreună cu substanțele humice precipită și sulfați ai metalelor alcalino-pământoase, în special sulfat de calciu și silice coloidală. Acești compuși sunt insolubili în apa acidulată la pH 1 cu acid sulfuric, folosită pentru spălări, în timp ce sărurile metalelor alcaline, în special cloruri (Cl) de sodiu (Na) și potasiu (K) sunt prezente în concentrație totală sub 1%.

Se poate observa că sulfatul de calciu (CaSO_4) și silicea coloidală (SiO_2) se utilizează, de asemenea, ca amelioratori pentru sol și pentru corectarea pH-ului solului în agricultură (sulfatul de calciu); ca urmare, din percolate bogate în calciu, folosind aceeași tehnologie, se pot obține amestecuri de produse care pot avea mai multe funcții utile în agricultură.

O mică porțiune din proba HS4 s-a uscat într-o etuvă cu aer la 105°C până la greutate constantă, timp de două ore; aproximativ 0,6 g s-au amestecat cu 200 mg bromură de potasiu (KBr) și, prin presare, s-a obținut o tabletă; pe aceasta din urmă s-a obținut un spectru FT-IR care s-a comparat cu al tabletelor de KBr, obținute prin aceeași metodă, dintr-o probă de substanțe humice extrasă din leonardit (COM2) și sulfat de calciu standard. Compararea spectrelor indică prezența simultană a benzilor de absorbție caracteristice substanțelor humice comerciale (COM2) și ale sulfatului de calciu, ceea ce confirmă prezența acestuia din urmă în proba HS4.

În ceea ce privește posibila contaminare cu compuși organici nevolatili nocivi, se poate observa din Tabelul 7 că chiar în percolatul depozitului de gunoi (B) și în substanțele humice purificate, majoritatea celor vizați nu sunt prezenți în concentrații mai mari decât cantitățile limită ale metodelor analitice, cei găsiți fiind prezenți în concentrații mai mici decât limitele regulamentare actuale din Italia și în Uniunea Europeană referitoare la utilizarea nămolurilor purificate ca amelioratori pentru solul agricol, cu referire specială la micro-impurități cum ar fi policlordinbenzodioxine/furani (PCDD/PCDF), 2-etil-hexilftalat, hidrocarburi policiclice aromatice (APH), policlorbifenili (PCB).

În final, referitor la contaminarea biologică a percolatului depozitului de gunoi (B), a percolatului concentrat obținut din acesta prin evaporare și a substanțelor humice purificate HS4, concentrațiile totale de coliform găsite trec de la 18000 UFC/100ml în percolat la <1 UFC/100ml atât în percolatul concentrat cât și în substanțele humice purificate HS4. Aceasta demonstrează modul în care procedeul de concentrare a percolatului, prin evaporare termică sub vid, efectuat la temperatură ridicată, este eficient pentru sterilizarea percolatului concentrat. O garanție suplimentară a sterilizării substanțelor humice precipitate este tratarea cu acid, la pH 2, a percolatului concentrat.

Salmonella nu s-a găsit nici în percolatul din depozitul de gunoi (B), nici în percolatul concentrat sau în proba de substanțe humice purificate HS4.

Exemplul 5

S-a adăugat, sub agitare, 1ml agent antispumare (0% gr. Dinapan 16WD) și cantități progresive de acid clorhidric 37,45% gr. (densitate: 1,186 g/ml) la 200 ml percolat concentrat industrial provenit din același depozit de gunoi (B) ca în Exemplele 3-4, dar la perioade diferite, având următoarele caracteristici:

pH:	10
solide la 105°C (R105):	15,4% gr.
solide la 600°C (R600):	11,1% gr.
substanțe organice (R105- R600):	4,3% gr.
cloruri (Cl):	3,2% gr.
sulfați (SO ₄):	0,6% gr.

Tabelul 8 prezintă volumele și cantitățile de acid clorhidric (ml și g) în funcție de pH.

Precipitarea începe la pH: 4,3, ca în exemplele anterioare, cu un solid floconos brun închis și se termină la pH: 2,0. S-au folosit, în total, 15,6 ml de acid clorhidric 37,45% gr. (densitate: 1,186 g/ml), 6,85 g acid pur, ceea ce corespunde la 3,42 g acid per 100 ml percolat concentrat (proba 5pc), echivalent cu 95 mmoli de acid (HCl).

După adăugarea flocculantului, urmată de centrifugare, ca în exemplele precedente, s-a separat un solid brut de substanțe humice umede (proba HS5g) 20,0 g, egal cu 10% din (5pc) cu conținut în solide la 105°C de 25% gr.

După uscare la 105°C până la greutate constantă, o porțiune din HS5g s-a supus la patru spălări succesive cu apă acidulată, la pH aproximativ 1, cu acid clorhidric, în modul descris în Exemplul 4. S-a recuperat un solid de substanțe humice umede (proba HS5) cu solide la 105°C de 36% gr. După uscare la 105°C, proba HS5 a avut o greutate egală cu 26% din greutatea HS5g, din care s-a obținut, uscată la 105°C.

Tabelul 9 prezintă caracteristicile probelor HS5g și HS5.

Din Tabelul 9 se poate observa că folosind acid clorhidric pentru precipitarea substanțelor humice, prezența sulfatului de calciu și a altor compuși anorganici posibili, insolubili în substanțele humice purificate, este drastic redusă. În acest sens, proba HS5 are un conținut în solide la 600°C de 3,7% (egal cu 10% solide la 105°C) în timp ce proba HS4, bogată în sulfat de calciu, are un conținut de solide la 600°C de 17,3% (egal cu 48% solide la 105°C).

În plus, după cum se prezintă în Exemplele 1, 2, 3 și în acest exemplu se demonstrează că precipitarea începe la pH sub 5 și se termină la pH sub 2,5, pentru diferite tipuri de percolat și diferite tipuri de acizi anorganici.

Porțiuni mici din probele HS5g și HS5, uscate în etuvă cu aer la 105°C până la greutate constantă, timp de două ore, s-au amestecat cu bromură de potasiu și s-au format tablete pe care s-au obținut spectre FT-IR în același mod ca pentru HS4 în Exemplul 4. Spectrele HS5g și HS5 sunt foarte similare între ele, indicând absența variațiilor semnificative după procedeul de spălare. Ambele sunt bine superpozabile pe cele ale produsului comercial.

Spectrele probelor HS5g și HS5 arată o superpozabilitate bună cu spectrul respectivului material de referință.

Exemplul 6

20,0 kg percolat ca atare din depozit de gunoi matur italian (C) (proba 6p) s-au concentrat de 18 ori în laborator, prin metoda menționată în exemplele anterioare, obținându-se 1,10 kg percolat concentrat (proba 6pc) cu caracteristicile prezentate în Tabelul 10, în care pentru concentrat (6pc) se menționează, în mod deosebit, o reducere netă a azotului amoniacal și a sulfurilor.

La percolatul concentrat (6pc) s-a adăugat acid sulfuric 37,45% gr. până la pH 2,0, în același mod ca în Exemplul 4, cu obținerea unui precipitat floconos de culoare brun închis, care după separare de supernatant (soluția limpede de lichide mumă) prin centrifugare formează proba brută de substanțe humice umede nepurificată prin spălare cu apă; la această probă de suspensie de substanțe humice s-a adăugat hidroxid de potasiu (KOH) până la neutralitate (pH 7,0), pentru a obține o soluție apoasă de humai de potasiu solubili (proba HS6). Caracteristicile respectivei probe, comparativ cu un produs comercial (COM1) de soluție de humat de potasiu și un produs comercial sub formă pulbere de substanțe humice (COM2) extras din leonardit, sunt prezentate în Tabelul 11.

Se poate observa, în special, că proba (HS6) în soluție conține o cantitate de carbon humic similară probei comerciale în soluție (COM1), cantitățile de sare anorganică solubilă (reziduu la 600°C) fiind similare și constau din săruri alcaline (potasiu, sodiu) cloruri, sulfati, în special proba de pulbere (COM2) prezintă cantități mari de fosfat, metalele grele fiind reduse și practic similare pentru cele trei probe și în limitele reglementare privind aplicațiile în agricultură; cele două probe comerciale obținute prin extracție din leonardit prezintă cantități mari de fier care, însă, se folosește ca ameliorator pentru sol în agricultură.

Ca urmare, s-a demonstrat că se pot prepara produse, cu compoziție similară diferitelor produse comerciale utilizate în agricultură, din substanțe humice obținute, prin precipitare acidă, din percolat concentrat.

Exemplul 7

Probele din Exemplul 6 anterior (HS6) și (COM1), sub formă de soluții de substanțe humice, s-au analizat la laboratorul de analiză agro-chimică din Departamentul de Biotehnologie Agricolă al Universității din Padua (Italia) pentru

a determina activitatea biostimulatoare a acestora, conform metodelor indicate în:

- Fertiliis Agrorum 1(1): 47-53 –Serenella Nardi, Andrea Ertani, Giuseppe Concheri, Diego Pizzeghiello – “Metodi di determinazione dell’attività biostimolante” (Metode de determinare a activității biostimulatoare).

Tabelul 12 prezintă caracteristicile substanțelor humice și anume: densitatea, carbonul organic total (COT), carbonul extractabil total (TEC), acizii humici (HA), acizii fulvici (HF); gradul de humificare $HD=(HA+HF)/TEC$; rata de humificare $HR=(HA+HF)/TOC$; indicele de humificare $HI=[TEC-(HA+HF)]/(HA+HF)$.

Cele două probe prezintă valori similare, ambele cu humificare satisfăcătoare (HD, HR, HI), tipică produselor "mature".

Distribuția maselor moleculare, Tabelul 13, determinată prin cromatografie prin permeație de gel (LPLC), este similară pentru cele două probe, proba HS6 prezentând o cantitate mai mare din prima și a treia fracție, corelată, în general, cu gradul de maturare al substanțelor humice și cu activitatea biologică. Activitatea biostimulatoare s-a determinat prin biotestul "AUDUS", Tabelul 14, în care cele două probe s-au tratat cu cantități crescânde de acid 3-indolacetic și acid giberelic (GA3), pentru a determina inhibarea dezvoltării radicalilor pe năsturel (*Nasturtium officinale*) și stimularea alungirii hipocotilului pe cicoarea albă de Triest, obținând activitate auxinică maximă pentru proba HS6, în timp ce niciuna dintre probe nu a prezentat activitate giberelinică.

În final, Tabelul 15 prezintă evaluarea activității biostimulatoare asupra răsadului de porumb de 14 zile;

testul, care constă din cultivarea hidroponică a răsadului de porumb, timp de 12 zile, cu înlocuirea zilnică a soluției de nutrient, urmată de o perioadă de 48 ore în care răsadurile sunt puse în contact cu două concentrații (1,0 ml și 0,5 ml per litru) a două probe de extract humic, a arătat că proba HS6 dă o creștere mai mare și mai bună a greutateii răsadului proaspăt.

Ca urmare, exemplul arată că chiar substanțele humice brute, așa cum se obțin din procedeul conform invenției, chiar fără spălare pentru a reduce sărurile solubile (purificare), prezintă caracteristici bune pentru aplicare ca amelioratori de sol în agricultură.

Tabelul 1

Caracteristicile percolatului (Bellolampo, Sicilia) ca atare (proba 1) și concentrat (proba 1pc) – Exemplul 1

	u.m.	Probe	
		1p	1pc
Volum	mL	2000	180
Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/L	1	1,07
pH	pH	8,26	9,6
Reziduu la 105°C	% masă	1,9	19,5
Reziduu la 600°C	% masă	1,28	14,2
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	0,62	5,3
BOD5	mg/kg	640	5025
COD	mg/kg	7350	95550
REZERVĂ ACID ALCALIN	CaCO ₃ mg/Kg	15700	39500
Alcalinitate (echivalenți NaOH)	mechiv./Kg	314	789
COT (Carbon Organic Total)	mg/Kg	1667	25250
Azot Kjeldahl total(TKN)	mg/kg	4615	3470
Azot amoniacal (N)	mg/kg	3500	122
Raport Carbon/Azot	-	2,8	7,3
Raport BOD5/COD	-	0,09	0,05
Fosfor total (P)	mg/kg	32	402
METALE TOTALE			
Arsen total (As)	mg/kg	0,68	5,2
Bariu (Ba)	mg/kg	0,59	3,8
Cadmiu (Cd)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Crom total (Cr)	mg/kg	3,29	37
Crom hexavalent (Cr (VI))	mg/kg	<1	<1
Cupru total (Cu)	mg/kg	0,26	30,5
Fier (Fe)	mg/kg	19,6	202
Potasiu (K)	mg/kg	4404	35630
Mercur (Hg)	mg/kg	< 0,1	<0,1
Sodiu (Na)	mg/kg	6305	41600
Nichel (Ni)	mg/kg	0,88	9,2
Plumb (Pb)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Stibiu total (Sb)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Seleniu (Se)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Zinc (Zn)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
ANIONI			
Cloruri (Cl)	mg/kg	5790	38280
Sulfați (SO ₄)	mg/kg	105	1170
Azot nitric (N)	mg/kg	< 10	130
Azot nitros (N)	mg/kg	< 0,02	<0.02
ORGANICE			
Policlorbifenili (PCB)			
Aroclor 1242, 1254, 1260	mg/kg	<1	<1
IPA	-		
Naftalină	mg/kg	<1	<1
Benzo(j)fluoranten	mg/kg	<1	<1
Benzo(e)piren	mg/kg	<1	<1
Acenaftilen	mg/kg	<1	<1
Acenaften	mg/kg	<1	<1
Fluoren	mg/kg	<1	<1
Fenantren	mg/kg	<1	<1
Antracen	mg/kg	<1	<1
Fluoranten	mg/kg	<1	<1

(continuare)			
Piren	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)antracen	mg/kg	<1	<1
Crisen	mg/kg	<1	<1
Benzo(b)fluoranten	mg/kg	<1	<1
Benzo(k)fluorantene	mg/kg	<1	<1
Benzo(a)piren	mg/kg	<1	<1
Indeno(123cd)piren	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)antracen	mg/kg	<1	<1
Benzo(ghi)perilen	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(al)piren	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ae)piren	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(a,i)piren	mg/kg	<1	<1
Dibenzo(ah)piren	mg/kg	<1	<1
Total hidrocarburi	mg/kg	< 10	<10
Hidrocarburi C<12	mg/kg	<5	<5
Hidrocarburi C>12	mg/kg	<5	<5
ALIFATICE HALOGENATE CARCINOGENE			
Bromoform	mg/kg	<1	<1
1,2-Dibrometan	mg/kg	<1	<1
Clordibrommetan	mg/kg	<1	<1
Bromodiclormetan	mg/kg	<1	<1
ALIFATICE CLORURATE NE-CARCINOGENE			
1,1-Diclorețan	mg/kg	<1	<1
1,2-Diclorețilen	mg/kg	<1	<1
1,1,1-Triclorețan	mg/kg	<1	<1
1,2-Dicloropropan	mg/kg	<1	<1
1,1,2-Triclorețan	mg/kg	<1	<1
1,2,3-Tricloropropan	mg/kg	<1	<1
1,1,2,2-Tetraclorețan	mg/kg	<1	<1
ALIFATICE CARCINOGENE CLORURATE			
Clormetan	mg/kg	<1	<1
Diclorometan	mg/kg	<1	<1
Cloroform	mg/kg	<1	<1
Clorură de vinil	mg/kg	<1	<1
1,2-Diclorețan	mg/kg	<1	<1
1,1-Diclorețilenă	mg/kg	<1	<1
Triclorețilenă	mg/kg	<1	<1
Tetraclorețilenă	mg/kg	<1	<1
CLORBENZENI			
Clorbenzen	mg/kg	<1	<1
1,2-Diclorbenzen	mg/kg	<1	<1
1,4-Diclorbenzen	mg/kg	<1	<1
1,2,4-Triclorbenzen	mg/kg	<1	<1
SOLVENȚI ORGANICI AROMATICI			
Benzen	mg/kg	<1	<1
Toluen	mg/kg	<1	<1
Etilbenzen	mg/kg	<1	<1
Stiren	mg/kg	<1	<1
Xilen (amestec de izomeri)	mg/kg	<1	<1
Izopropilbenzen (Cumen)	mg/kg	<1	<1

Tabelul 2

Caracteristicile substanțelor humice din percolatul (A), ca atare (proba HS1) și concentrat (proba HS1c) – Exemplul 1

	u.m.	Probe	
		HS1	HS1c
Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/L	1,02	1,4
pH	pH	2,26	2,38
Reziduu la 105°C	% masă	8	23,5
Reziduu la 600°C	% masă	1,22	13,7
Reziduu la 105°C – Reziduu la 600°C	% masă	6,78	9,8
COT (Carbon Organic Total)	% s.s.	46,0	24,26
Carbon humic (HA)	% C	15,1	6,8
Carbon fulvic (FA)	% C	15,7	7
Azot Kjeldahl total (TKN)	mg/kg s.s.	3680	4850
Raport Carbon/Azot	-	125	50
Fosfor total (P)	mg/kg ss	467	916
TOTAL METALE			
Arsen total (As)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Bariu (Ba)	mg/kg ss	3,16	14
Cadmiu (Cd)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Crom total (Cr)	mg/kg ss	25,3	88,2
Crom hexavalent (Cr)	mg/kg	<1	<1
Cupru total (Cu)	mg/kg ss	4,19	7,04
Fier (Fe)	mg/kg ss	104	406
Potasiu (K)	% s.s.	1,98	8,0
Mangan (Mn)	mg/kg ss	0,63	2,13
Molibden (Mo)	mg/kg ss	0,8	2
Sodiu (Na)	% s.s.	3,22	13,8
Nichel (Ni)	mg/kg ss	6	21,4
Plumb (Pb)	mg/kg ss	0,48	2,45
Stibiu total (Sb)	mg/kg ss	< 0,1	4,4
Seleniu (Se)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Zinc (Zn)	mg/kg ss	29,2	42,6
ANIONI			
Cloruri (Cl)	% s.s.	0,52	32,3
Sulfați (SO4)	% s.s.	1,78	5,77

Tabelul 3

Precipitarea substanțelor humice din percolatul (A) – cantitatea de acid sulfuric 37,45%gr. (d:1,28 kg/dm³) per 100 mL percolat ca atare – mL H₂SO₄ funcție de pH ; proba 1p: percolat ca atare (100 mL); proba 1pc: percolat concentrat de 11 ori (100 mL) – Exemplul 1

Proba 1p (100mL)				Proba 1pc (100mL)			
Soluție H ₂ SO ₄ 37,45% gr. (mL)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Obs.	Soluție H ₂ SO ₄ 37,45% gr. (mL)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Obs.
0,0	0,00	7,95		0,0	0,00	9,5	
1,0	0,48	6,77		5,0	2,40	6,80	
2,0	0,96	6,48		10,0	4,80	4,47	începe precipitarea
2,5	1,20	6,20		11,0	5,28	3,68	
3,0	1,44	5,80		11,5	5,52	3,00	
3,3	1,58	5,10		11,7	5,62	2,70	
3,4	1,63	4,75		11,9	5,71	2,38	precipitare completă
3,5	1,68	4,43	începe precipitarea				
3,6	1,73	4,30					
3,7	1,78	4,00					
3,8	1,82	3,70					
3,9	1,87	2,70					
4,0	1,92	2,40					
4,1	1,97	2,20	precipitare completă				

Tabelul 4

Precipitarea substanțelor humice din percolatul concentrat (A) – cantitatea de acid fosforic 75% gr. ($d:1,57 \text{ kg/dm}^3$) raportată la 100 mL percolat ca atare (mL H_3PO_4 funcție de pH); proba 2pc: percolat concentrat de 12,1 ori, 100 mL-
Exemplul 2

Proba 2pc				Proba 2pc calcul standardizat la 100mL percolat ca atare (8,0mL probă 2pc)		
Soluție H_3PO_4 75%gr.(mL)	H_3PO_4 (g)	pH	Observații	Soluție H_3PO_4 75%gr.(mL)	H_3PO_4 (g)	pH
0,0	0,00	9,5		0,0	0,00	9,5
1,0	1,18	8,90		0,1	0,09	8,90
2,0	2,36	7,20		0,2	0,19	7,20
3,0	3,53	6,60		0,2	0,28	6,60
4,0	4,71	6,30		0,3	0,38	6,30
5,0	5,89	5,80		0,4	0,47	5,80
6,0	7,07	5,50		0,5	0,57	5,50
7,0	8,24	5,00		0,6	0,66	5,00
8,0	9,42	4,70		0,6	0,75	4,70
9,0	10,60	4,40	începe precipitarea	0,7	0,85	4,40
9,5	11,19	4,00		0,8	0,89	4,00
10,0	11,78	3,80		0,8	0,94	3,80
10,5	12,36	3,20		0,8	0,99	3,20
11,0	12,95	3,00		0,9	1,04	3,00
11,5	13,54	2,80		0,9	1,08	2,80
12,5	14,72	2,30	precipitare completă	1,0	1,18	2,30

Tabelul 5

Precipitarea substanțelor humice din percolat concentrat industrial (B) – cantitatea de acid sulfuric 37,45% gr. (d: 1,28 kg/dm³) raportată la 100 mL percolat concentrat – (mL H₂SO₄ funcție de pH) – proba 3pc. Exemplul 3

Proba 3pc			
Soluție de acid sulfuric 37,45 % gr. (mL)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Observații
0,0	0	9,50	
7,5	3,60	6,70	
8,0	3,84	5,50	
8,5	4,08	4,70	începe precipitarea
9,0	4,32	3,90	
9,5	4,56	3,70	
10,0	4,80	2,90	
11,0	5,28	2,20	precipitare completă

Tabelul 6

Purificarea substanțelor humice (proba HS3) prin spălare cu apă acidulată la pH 1 cu acid sulfuric – Exemplul 3

	Spălare nr.	R 105° (%)	R 600° (%)	R 105°-R100°C (%)	Cloruri (mg/L)	Sulfati (mg/L)
soluție supenatant	0	14,67	12,50	2,17	36200	52700
	1°	7,60	5,20	2,40	13000	22000
	2°	3,98	2,90	1,00	6900	14000
	3°	2,33	1,70	0,63	3100	7800
	4°	1,48	0,84	0,21	2600	5000
Substanțe humice precipitate umede	0	28,9	17,1	11,8		
	1°	23,2	13,2	10,0		
	4°	18,2	6,7	11,5		

Tabelul 7

Caracteristicile chimice ale solidelor substanțelor humice purificate din percolat concentrat (B) (Proba HS4) și percolat (B) ca atare – Exemplul 4

	u.m.	Probă HS4	u.m.	Probă percolat (B)
Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/L	1,4	kg/L	nd
pH	pH	2,1	pH	7,6
Reziduu la 105°C	% masă	36	% masă	0,3
Reziduu la 600°C	% masă	17,3	% masă	<1
Reziduu la 105°C – Reziduu la 600°C	% masă	18,7	% masă	<1
COT (Carbon Organic Total)	% solide	36,3	% solide	0,017
Carbon humic (HA)	% C	11,4	% C	nd
Carbon fulvic (FA)	% C	9,0	% C	nd
Azot Kjeldahl total (TKN)	%N	2,6	%N	0,031
Raport Carbon/Azot		14,0		0,6
Fosfor total (P)	mg/kg solide	404	mg/kg	41,2
TOTAL METALE	-		-	nd
Arsen total (As)	mg/kg solide	7	mg/kg	<0,1
Bariu(Ba)	mg/kg solide	151	mg/kg	nd
Cadmiu (Cd)	mg/kg solide	<0,5	mg/kg	<0,1
Crom total (Cr)	mg/kg solide	191	mg/kg	0,13
Crom hexavalent(Cr)	mg/kg solide	<0,5	mg/kg	<0,1
Cupru total (Cu)	mg/kg solide	38	mg/kg	<5
Fier (Fe)	mg/kg solide	1618	mg/kg	1,99
Potasiu (K)	mg/kg solide	765	mg/kg	268
Mangan (Mn)	mg/kg solide	1,3	mg/kg	0,226
Molibden (Mo)	mg/kg solide	7,2	mg/kg	nd
Sodiu (Na)	mg/kg solide	2172	mg/kg	345
Nichel (Ni)	mg/kg solide	99	mg/kg	0,0716
Plumb (Pb)	mg/kg solide	13	mg/kg	<5
Stibiu total (Sb)	mg/kg solide	<0,1	mg/kg	nd
Seleniu (Se)	mg/kg solide	22	mg/kg	Nd
Zinc (Zn)	mg/kg solide	71	mg/kg	0,074
Aluminiu (Al)	mg/Kg solide	413	mg/kg	nd
Bor (B)	mg/Kg solide	55	mg/kg	nd
Cobalt (Co)	mg/Kg solide	25	mg/kg	nd
Mercur (Hg)	mg/Kg solide	<0.1	mg/kg	<0,1
Staniu (Sn)	mg/Kg solide	85	mg/kg	nd
Stronțiu (Sr)	mg/Kg solide	343	mg/kg	nd
Magneziu (Mg)	mg/Kg solide	320	mg/kg	70,3
Calciu (Ca)	% solide	9,5	%	0,018
Siliciu (ca SiO2)	% solide	5,9	%	nd
ANIONI				
Cloruri (Cl)	% solide	0,37	%	0,077
Sulfati (SO4)	% solide	30,5	%	0,0082
ORGANICE				
Policlorbifenili (PCB)				
Aroclor 1242, 1254, 1260	µg/Kg solide	<1000	µg/Kg	nd
Total Policlorbifenili	µg/Kg solide	270	µg/Kg	0,006
indicator PCB	µg/Kg solide	90,0	µg/Kg dry matter	<0,0025

PCB similari dioxinei IPA	ng I-TE/Kg solide	0,91	ng I-TE/Kg	0,000031
Naftalină	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<5
Benzo(j)fluoranten	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	nd
Benzo(e)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	nd
Acenaftilen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Acenaften	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Fluoren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Fenantren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Antracen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<5
Fluoranten	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)antracen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Crisen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(b)fluoranten	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(k)fluoranten	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(a)pyrene	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Indeno(123cd)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)antracen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Benzo(ghi)perilen	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(al)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<5
Dibenzo(ae)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(a,i)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Dibenzo(ah)piren	mg/Kg solide	<1	mg/Kg	<0,5
Total hidrocarburi	mg/Kg solide	<10	mg/Kg	nd
2-etil ftalat	mg/Kg solide	32,6	mg/Kg	nd
Alți ftalați	mg/Kg solide	<5	mg/Kg	nd
2,3,7,8-PCDD/F	ng I-TE/Kg solide	15,0	ng I-TE/Kg	0,017
Biocide și substanțe fitofarmaceutice (99 compuși vizați)	μg/Kg	ND	μg/Kg	<0,01 - <50
Total Coliforme	UFC/100g	absent	UFC/100mL	18000
Salmonella	-	absent	-	absent

Tabelul 7/1

Impurități organice și anorganice prezente în substanțele humice purificate din percolat concentrat (B) (Proba HS4) și referințele regulamentare – Exemplul 4

PARAMETRI	U.M.	Proba HS4	D.Lgs 75 26/04/2010 (limite fertilizatori pentru amelioratorii de sol)	Directiva Europeană 86/278/CEE 27/04/2000 - în revizie - (Valori din "Draftul al 3- lea" propuse pt. utilizarea nămolurilor purificate în agricultură)	Regiunea Veneto - DGRV 235 10/02/2009 (nămoluri netoxice cu utilitate dovedită în scopuri agricole)	Regiunea Emilia Romagna - DGR n. 2773 30/12/04 (utilizarea nămolurilor purificate în agricultură)
METALE						
As	mg/Kg (solide)	7		10	10	10
Cd	mg/Kg (solide)	<0,5	1,5	20	20	20
Total Cr	mg/Kg (solide)	191		1000	750	1000
Crom VI	mg/Kg (solide)	<0,5	0,5			
Cu	mg/Kg (solide)	38	230	1000	1000	1000
Hg	mg/Kg (solide)	<0,1	1,5	16	10	10
Ni	mg/Kg (solide)	99	100	300	300	300
Pb	mg/Kg (solide)	13	140	750	750	750
Zn	mg/Kg (solide)	71	500	2500	2500	2500
ORGANICE						
IPA (1)	mg/Kg (solide)	<1		6	6	6
PCB (2)	mg/Kg (solide)	0,1		0,8	0,8	0,8
PCDD/F	ng I-TE/Kg (solide)	15		100	50	100
DEHP (dietilhexilftalat)	mg/Kg (solide)	32,6		100		100
BIOLOGICE						
Salmonella	MPN/g (solide)	absent		1000	1000	1000
(1) acenaften, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren						
(3) Suma a cel puțin: Lindan, endosulfan, tricloretilenă, tetracloretilenă, clorbenzen						

Tabelul 8

Precipitarea HS din percolatul industrial concentrat (B)– cantitatea de acid clorhidric 37,45% gr/gr (d:1,186 kg/dm³) raportată la 100 mL percolat concentrat – (mL HCl funcție de pH); proba 5pc, Exemplul 5

Proba 5pc			
Soluție HCl 37,45 % (mL)	HCl (g)	pH	Observații
0,0	0,00	10	
0,5	0,22	9,80	
0,8	0,33	9,80	
1,0	0,44	9,70	
1,3	0,56	9,50	
1,5	0,67	9,40	
2,0	0,89	9,20	
2,5	1,11	8,50	
3,0	1,33	8,00	
3,5	1,55	6,90	
4,0	1,78	6,80	
4,5	2,00	6,60	
5,0	2,22	6,30	
5,5	2,44	6,20	
5,8	2,55	5,60	
6,0	2,66	5,50	
6,3	2,78	5,30	
6,5	2,89	4,70	
6,8	3,00	4,30	începe precipitarea
7,0	3,11	3,80	
7,3	3,22	3,30	
7,5	3,33	2,70	
7,6	3,38	2,40	
7,7	3,42	2,20	
7,8	3,46	2,00	precipitare completă

Tabelul 9

Caracteristicile fizice și chimice ale HS precipitate cu HCl din percolat (B) concentrat înainte și după purificare prin spălare cu acid – proba HS5g și HS5 – Exemplul 5

	u.m.	Probă	
		HS5 g	HS5
Reziduu la 105°C	% masă	25	36
Reziduu la 600°C	% masă	14,6	3,7
Reziduu la 105°C – Reziduu la 600°C	% masă	10,4	32,3
Fosfor total (P)	mg/kg solide	842	597
TOTAL METALE	-		
Arsen total (As)	mg/kg solide	12,7	17,4
Bariu (Ba)	mg/kg solide	9,02	3,44
Cadmiu (Cd)	mg/kg solide	<1	<1
Crom total (Cr)	mg/kg solide	193	550
Crom hexavalent (Cr)	mg/kg solide	<0,5	<0,5
Cupru total (Cu)	mg/kg solide	15,2	37,2
Fier (Fe)	mg/kg solide	1264	1250
Potasiu (K)	% solide	6,48	0,18
Mangan (Mn)	mg/kg solide	21,9	<1
Molibden (Mo)	mg/kg solide	6,46	16,6
Sodiu (Na)	% solide	12,7	0,25
Nichel (Ni)	mg/kg solide	84,5	187
Plumb (Pb)	mg/kg solide	<3	<3
Stibiu total (Sb)	mg/kg solide	<2	<2
Zinc (Zn)	mg/kg solide	44	20,8
Aluminiu (Al)	mg/Kg solide	4835	2357
Bor (B)	mg/Kg solide	512	537
Cobalt (Co)	mg/Kg solide	20,4	50,3
Mercur (Hg)	mg/Kg solide	<1	<1
Staniu (Sn)	mg/Kg solide	75,6	233
Stronțiu (Sr)	mg/Kg solide	7,73	<1
Magneziu (Mg)	% solide	0,26	0,019
Calciu (Ca)	% solide	0,31	0,059
Siliciu (ca SiO ₂)	% solide	2,0	8,0
ANIONI			
Sulfati (SO ₄)	% solide	2,6	2,7

Tabelul 10

Caracteristicile chimice ale percolatului(C) ca atare (proba 6p) și concentrat (proba 6pc) – Exemplul 6

	u.m.	Probă	
		6p	6pc
Densitate	Kg/L	1,01	1,13
Reziduu la 105°C	% masă	1,03	18,9
Reziduu la 600°C	% masă	0,73	14
Reziduu la 105°C – Reziduu la 600°C	% masă	0,3	4,9
pH	-	8,1	10,1
COT (Carbon Organic Total)	mg/Kg	1500	24500
BOD5	mg/Kg	1575	9900
COD	mg/Kg	4780	96900
Raport BOD5/COD	-	0,33	0,10
Azot Kjeldahl total (TKN)	mg/kg	2580	2720
Azot amoniacal	mg/kg	2430	111
Raport Carbon/Azot	-	0,58	9,01
Fosfor total (P)	mg/kg	25	359
TOTAL METALE			
Crom total (Cr)	mg/kg	1,2	19
Fier (Fe)	mg/kg	6	77
Potasiu (K)	mg/kg	975	14870
Sodiu (Na)	mg/kg	1710	31500
Magneziu (Mg)	mg/kg	76	882
Calciu (Ca)	mg/kg	34	558
ANIONI			
Cloruri (Cl)	% solide	2060	32800
Sulfatți (SO4)	% solide	200	2200

Tabelul 11

Caracteristicile chimice ale (HS6), comparativ cu produsele comerciale (COM1) și (COM2) – Exemplul 6

	u.m.	Probă		
		HS6	COM1	COM2
Reziduu la 105°C	% masă	28,4	25,8	87,3
Reziduu la 600°C	% masă	17,4	20,1	34,1
Reziduu la 105°C – Reziduu la 600°C	% masă	11	5,7	53,2
pH	-	7,2	12,8	7,9
COT (Carbon Organic Total)	%	8,5	9,2	25,5
Carbon humic (HA)	% C	4,8	5,17	23,8
Carbon fulvic (FA)	% C	1,1	0,26	0,58
Azot Kjeldahl total (TKN)	% N	0,7	0,13	0,89
Raport Carbon/Azot	%C/%N	12,1	70,8	28,7
Fosfor total (P)	mg/kg	78,2	36,2	44370
TOTAL METALE	-			
Arsen t (As)	mg/kg	1,4	3,8	4,9
Cadmiu (Cd)	mg/kg	<1	<1	<1
Crom total (Cr)	mg/kg	48,2	8,5	4
Cupru total (Cu)	mg/kg	1,5	7	2,3
Fier (Fe)	mg/kg	188	3900	3431
Potasiu (K)	%	3,6	3,8	12,5
Mangan (Mn)	mg/kg	1,1	7,6	152
Sodiu (Na)	%	2,3	0,5	0,23
Nichel (Ni)	mg/kg	14	7,2	4,7
Plumb (Pb)	mg/kg	0,2	3,1	2,5
Seleniu (Se)	mg/kg	0,8	1,8	<4
Zinc (Zn)	mg/kg	4,4	8,8	3,6
Mercur (Hg)	mg/kg	<0,2	<1	<1
ANIONI				
Cloruri (Cl)	%	3,8	0,05	2
Sulfati (SO ₄)	%			1,3

Tabelul 12

Caracteristicile agronomice ale (HS6), comparativ cu produsele comerciale (COM1)– Exemplul 7

		Proba	
	u.m.	HS6	COM1
Densitate	Kg/L	1,122	1,124
COT (Carbon Organic Total)	% (gr.)	8,96	9,31
TEC (Carbon Organic Extractabil)	% (gr.)	7,78	8,15
Carbon humic (HA)	% (gr.)	5,96	6,32
Carbon fulvic (FA)	% (gr.)	0,25	0,67
HA + HF	% (gr.)	6,2	7
Grad de humificare (HD)	%	79,0	85,0
Rata de humificare (HR)	%	69	75
Indice de humificare (HI)	%	0,25	0,17
<p>HD= GRAD DE HUMIFICARE = (HA+HF)/TEC Acesta este un parametru cvasi-cantitativ: în soluri și turbă are valori intermediare (70-80), chiar dacă în general foarte ridicate; în materiale humice (leonardit și extracte humice) are valori apropiate de 100; numai în materialele ușor mature (composturi ne-mature și fertilizanți organici) are valori apropiate de zero;</p> <p>HR= RATA DE HUMIFICARE = (HA+HF)/TOC Este un parametru cantitativ: sunt valabile aceleași considerații ca pentru HD;</p> <p>HI= INDICE DE HUMIFICARE = NH/ (HA+HF) unde NH = TEC-(HA+HF) Acesta este cu atât mai scăzut cu cât este mai mare cantitatea de substanțe humice în sol: în turbe humificate și fertilizanți maturi are valori <0,5; în leonardit și extracte humice derivate are valori apropiate de 1; în materiale ne-humificate (composturi ne-mature și nămoluri, fertilizanți organici) are valori >1.</p>			

Tabelul 13

Analiza maselor moleculare aparente ale (HS6), comparativ cu produsul comercial (COM1) – Exemplul 7

		Probă	
	u.m.	HS6	COM1
Prima fracție (>100 KDa)	%	5,2	3,6
A doua fracție (100-25 KDa)	%	84,8	87
A treia fracție (<25 KDa)	%	10	9,4
<p>Interpretarea rezultatelor</p> <p>Literatura de specialitate consideră abundența procentuală a primei fracții (mase moleculare >100KD) și a celei de a treia fracții (masa moleculară >250KDa) corelată direct cu gradul de maturare al substanțelor humice și cu activitatea biologică a acestora.</p> <p>Din acest punct de vedere, extractul humic HS6 prezintă o mai bună împărțire a celor trei fracții decât extractul humic COM1 prin aceea că prezintă o prezență mai mare a primei și a celei de a treia fracții și o prezență mai mică a celei de a doua fracții.</p>			

Tabelul 14

Determinarea activității biostimulatoare, prin bioanaliza "AUDUS", a (HS6) comparativ cu produsul comercial (COM1) – Exemplul 7

	u.m.	Probă	
		HS6	COM1
Activitate similară auxinei	%	35,2	32
Activitate similară giberelinei	%	absentă	absentă
Interpretarea rezultatelor			
Probele de extract humic s-au comparat, prin bioanaliză, cu cantități crescute de acid 3-indolacetic și acid giberelic (GA3) pentru a determina, respectiv, inhibarea dezvoltării radicalilor pe năsturel și stimularea alungirii hypocotililor pe cicoare albă de Trieste.			
Activitatea maximă de auxină s-a găsit în probele HS6. Probele testate nu au prezentat activitate giberelinică.			

REVENDICĂRI

1. Procedeu de recuperare a substanțelor humice cîn percolat provenit din depozite de gunoi solid urban sau altele asemenea în timpul etapei de maturare, cu pH între 7,0 și 10,0, caracterizat prin:

- supunerea percolatului unei etape de evaporare-concentrare la o temperatură între 50 și 130°C și o presiune între 5 și 200 kPa,
- supunerea percolatului concentrat, care conține substanțe în soluție, unei etape de acidulare cu acid anorganic la un pH între 1 și 3 pentru a obține precipitarea substanțelor humice sub formă de solid floconos,
- separarea substanțelor humice solide floconoase din faza lichidă pentru a obține substanțe humice brute.

2. Procedeu așa cum a fost revendicat în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că înainte de etapa de evaporare-concentrare se realizează o etapă de filtrare a percolatului, pentru a obține o concentrație de solide suspendate sub 500 mg/l.

3. Procedeu așa cum a fost revendicat în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că etapa de acidulare se realizează prin adăugare de acid sulfuric.

4. Procedeu așa cum a fost revendicat în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că etapa de acidulare se realizează prin adăugare de acid fosforic.

5. Procedeu așa cum a fost revendicat în revendicarea 1, caracterizat prin implementarea tratamentului de purificare a substanțelor humice brute prin spălare cu apă, eventual acidulată la pH <7, astfel încât să reducă concentrația de săruri anorganice și orice substanțe organice solubile în apă, pentru a obține substanțe humice purificate.

6. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 5, caracterizat prin aceea că se adaugă un hidroxid alcalin la substanțele humice brute sau purificate până când substanțele humice sunt obținute în soluție sub formă de săruri alcaline solubile.

7. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 6, caracterizat prin aceea că substanțele humice în soluție se purifică suplimentar prin adsorbția substanțelor organice care pot fi prezente, cum ar fi alchilftalați, alchilfenoli, bisfenol A, alchilbenzensulfati, prin tratare cu adsorbanți solizi cum ar fi cărbune activ, argile, caolinuri.

8. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 7, caracterizat prin supunerea substanțelor humice în soluție unui tratament de uscare pentru a obține un produs sub formă de pulbere.

9. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 7, caracterizat prin adăugarea de sulfat feros la substanțele humice în soluție, la pH neutru, pentru a obține humați de fier în soluție.

10. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 7, caracterizat prin adăugare de hidroxid de calciu și/sau hidroxid de magneziu de substanțele humice în soluție pentru a obține un precipitat de humați de calciu și/sau magneziu care ulterior se usucă.

11. Procedeu așa cum a fost revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 5, caracterizat prin aceea că după strippingul amoniacului și a compușilor volatili, apa condensată, obținută în etapa de evaporare-concentrare, se folosește în etapa de spălare în timpul tratamentului de purificare prin spălare cu acid a substanțelor humice brute.

12. Substanțe humice obținute prin procedeul revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 11 și substanțial așa cum s-a ilustrat și s-a descris.

