



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01099

(22) Data de depozit: 12/12/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
MAȘINI ȘI INSTALAȚII DESTINATE  
AGRICULTURII ȘI INDUSTRIEI  
ALIMENTARE, INMA-  
BD.ION IONESCU DE LA BRAD NR. 6,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• COȚA CONSTANTIN,  
STR. MUNCITORILOR NR.5, BL.M5, SC.3,  
AP.34, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;

• NAGY ELENA MIHAELA, STR. NĂSĂUD  
NR.4, BL.Y12, SC.2, AP.33, CLUJ NAPOCA,  
CJ, RO;  
• CIOICA NICOLAE, STR. C. BRÂNCUȘI  
NR. 1, BL. IIC, AP. 12, CLUJ-NAPOCA, CJ,  
RO;  
• POP ALEXANDRU, STR.IZLAZULUI NR.4,  
SC.2, ET.1, AP.38, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• DRĂGAN SIMION,  
STR. PUȘCARIU SEXTIL NR.3, AP.3,  
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MICLĂUȘ VASILE, STR.MUNCITORILOR  
NR. 1, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;  
• MICLĂUȘ ADINA, STR.RAPSODIEI NR.13,  
AP.18, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **BIOCOMPOZIT PE BAZĂ DE ACIZI HUMICI, POLIPEPTIDE  
ȘI AMINOACIZI, COMPONENT AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR NPK,  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un biocompozit cu acțiune stimu-  
latoare în dezvoltarea plantelor, și la un procedeu de  
obținere a acestuia. Biocompozitul conform invenției  
conține 0,1...1% acid paraminobenzoic, 0,01...0,5%  
difeniluree sau difeniltioure, 0,1...0,5% acid aspartic,  
0,01...0,15% acid nicotinic sau nicotinamidă, 0,5...2,5%  
hidrolizat proteic de natură animală sau vegetală,  
0,001...0,06% microelemente: cobalt, cupru, mangan,  
fier, zinc și molibden, precum și componenți solubili-  
zați prin hidroliză acidă la pH de 1...2,5. Procedeu-  
l conform invenției constă în aceea că turba brută având un  
conținut de substanță uscată de 10...12% este supusă

hidrolizei în soluție acidă cu adaos de microelemente,  
în două trepte: la temperatura de 80...90°C, la presiune  
atmosferică, sub agitare mecanică, urmată de creșterea  
temperaturii la 120...140°C și o suprapresiune de  
1,1...3 bar, după care suspensia este neutralizată și  
amestecată cu adjuvanți sinergici, rezultând un biocom-  
pozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din  
turbă.

Revendicări: 5  
Figuri: 1



18

## BIOCOMPOZIT PE BAZĂ DE ACIZI HUMICI, POLIPEPTIDE ȘI AMINIOACIZI, COMPONENT AL ÎNGRĂȘĂMINTELOR NPK ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

Invenția se referă la un biocompozit, cu acțiune stimulatorie în dezvoltarea plantelor, pe bază de acizi humici, fulvici, vitamine, fitohormoni și fitoregulatori de creștere proveniți din turbă, hidrolizat proteic de natură animală sau vegetală ce conține aminoacizi, peptide și polipeptide cu masă moleculară medie sau mică (solubili în apă), destinat îmbogățirii îngrășămintelor NPK și procedeul de obținere a acestuia. Biocompozitul propus mai conține vitamine, microelemente și fitoregulatori de creștere obținuți prin sinteză, care acționează sinergic cu citochininele naturale cărora le mărește activitatea biologică.

Turba, ca urmare a structurii complexe și compoziției chimice, poate fi utilizată ca materie primă în procesele chimice și biochimice. De aici derivă posibilitatea acesteia de a fi utilizată ca fertilizant în agricultură. Mult timp turba a fost utilizată doar ca mijloc de îmbunătățire a structurii solului și creșterii conținutului de masă organică a acestuia.

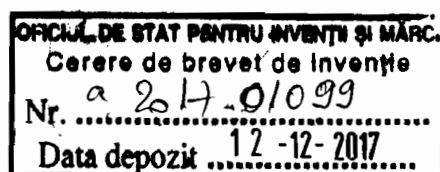
S-a constatat că utilizarea compușilor chimici rezultați din turbă facilitează creșterea și dezvoltarea plantelor, scurtează perioada de atingere a maturității, sporește volumul și calitatea recoltelor.

Neajunsul principal al turbei neprelucrate este acela că substanțele active pe care le conține: acizii humici și fulvici, biostimulatori ca citochininele, giberelinele, auxinele, steroizii, vitaminele și aminoacizii sunt puternic legate în structura turbei atât prin legături chimice cât și prin punți de hidrogen, motiv pentru care acești compuși sunt greu accesibili plantelor și în proporție mai mică decât cea optimă.

Conținutul în acizi humici al turbei variază funcție de proveniență în limite foarte largi (5-50%) cu toate că conținutul de materie organică al acesteia ajunge frecvent la peste 90%.

Acest lucru arată că turba conține cantități apreciabile de materie primă insolubilă în apă chiar după neutralizarea ei cu amoniac, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu uree sau cu un amestec al acestor compuși. Principalul component al părții insolubile a turbei este celuloza.

S-au efectuat multe cercetări, concretizate în brevete de invenție, care au avut ca obiectiv atât disponibilizarea din turbă a compușilor cu activitate biostimulatorie asupra plantelor cât și creșterea conținutului de carbohidrați solubili și nutrienți ai



*Maed*

microorganismelor, bacterii și enzime care facilitează absorbția elementelor fertilizante (NPK), ceea ce duce la o dezvoltare riguroasă a plantelor.

Încercările de eliberare din turbă a compușilor cu acțiune stimulatorie în dezvoltarea plantelor au aplicat drept metode de lucru fie hidroliza acidă cu soluții diluate de  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  sau amestecul acestora fie hidroliza bazică cu soluții de  $NH_3$ ,  $KOH$  sau  $K_2CO_3$ .

Procedeele practice elaborate până în prezent pentru eliberarea principiilor active din turbă presupuneau mărunțirea acesteia până la un diametru al particulelor  $d_p \leq 250 \mu m$ . Datorită conținutului ridicat de apă al turbei (70-90%), mărunțirea până la dimensiunile optime pentru hidroliză nu poate fi realizată practic fără o uscare prealabilă la un conținut de umiditate de maxim 50%, ceea ce presupune utilaje, instalații complexe și un consum ridicat de energie pentru îndepărtarea apei.

Pe de altă parte trebuie ținut seama de faptul că turba, pe lângă compușii cu acțiune biostimulatorie, conține în proporție redusă și compuși (ceruri, bitumuri, rășini etc.) cu acțiune inhibantă asupra proceselor metabolice din sol și plante. Îndepărtarea acestora prin extracție cu solvenți selectivi s-a dovedit neeconomică din punct de vedere practic.

Printre încercările și procedeele de mobilizare a principiilor active din turbă se numără și cele care vizează tratarea acesteia cu soluții amoniacale (reci sau fierbinți) sau cu amoniac anhidru. Rezultatele obținute nu au fost cele scontate întrucât pH-ul ridicat și excesul de amoniac este dăunător atât germinării semințelor cât și proceselor enzimatică și bacteriene ce au loc atât în rădăcinile plantelor cât și în sol.

S-au efectuat încercări de activare și disponibilizare a principiilor active din turbă prin saturare cu amoniac urmată de neutralizarea excesului cu acid sulfuric, când se formează  $(NH_4)_2SO_4$ . Nici această cale nu s-a dovedit eficientă întrucât în acest caz turba este doar un suport pentru  $(NH_4)_2SO_4$ .

Conform **brevetului de invenție canadian nr. 141346** neutralizarea compușilor cu efect biostimulator din turbă s-a efectuat prin amestecarea acesteia cu rocă fosfatică și acid sulfuric diluat și lăsarea acestui amestec timp de 48 de ore pentru perfectarea reacțiilor. Apoi amestecul a fost supus uscării fiind gata de utilizare. Gradul de solubilizare a compușilor cu activitate biologică crește nesemnificativ însă avantajul procedurii constă în utilizarea căldurii de reacție pentru uscarea amestecului.

**Brevetul canadian nr. 174812** propune neutralizarea turbei în două etape: în prima etapă acizii humici și fulvici sunt neutralizați prin tratarea turbei cu amoniac, după care, în a doua etapă, este amestecată cu calcar fin macinat, ceea ce asigură un timp



îndelungat în care produsul rezultat are un pH neutru și ca urmare are loc disponibilizarea lentă a principiilor active din turbă .

**Brevetul canadian nr. 497451** asigură mobilizarea compușilor bioactivi ai turbei prin impregnarea acesteia cu o soluție acidă de sulfat feric și acid sulfuric, urmată de uscarea în aer liber.

Conform **brevetului canadian nr. 527408**, un preparat utilizat ca stimulent pentru plante sau pentru condiționarea solului a fost obținut din turbă Sphagnum măcinată și amestecată intim cu o soluție concentrată de substanțe solubile rezultate din procesarea prin fierbere a balenelor.

Conform **brevetului canadian 749891**, turba provenită din mușchi Sphagnum a fost prelucrată sub forma unor granule utilizate pentru îmbunătățirea structurii solului. În acest scop turba parțial uscată și măcinată a fost amestecată intim cu hidroxid de calciu și hidroxid de magneziu, după care pasta obținută a fost autoclavizată la o temperatură de 80-150 °C, la care acizii humici și fulvici existenți în turbă au fost transformați în sărurile respective de calciu și magneziu..

**Brevetul canadian 964886** propune supunerea turbei provenită din mușchi Sphagnum unui proces de extracție a bitumurilor, cerurilor și rășinilor. În acest scop, după mărunțire, adăugare de apă și omogenizare sub agitare continuă s-a adăugat un solvent hidrofob (nemiscibil cu apa), în care se dizolvă partea hidrofobă a turbei. După separarea fazelor, stratul apos a fost prelucrat (supus evaporării apei), rezultând un material granular utilizat ca fertilizant. Stratul hidrofob a fost prelucrat în vederea recuperării solventului și a materialelor extrase.

Conform **brevetului US 5,009,697** turba, după uscare și măcinare, a fost supusă procesului de hidroliză cu soluție diluată de acid sulfuric la temperatura de 25-150 °C și o suprapresiune de 1-3 bar. Rezultă un extract care conține acizi humici și fulvici precum și carbohidrați care după neutralizare cu amoniac este utilizat ca atare sau supus unui proces de fermentare prin care se formează un complex de compuși cu acțiune biostimulatoare asupra plantelor. Rezidul de circa 70-80 % din turba uscată supusă prelucrării este utilizat, după uscare, drept combustibil sau este supus procesului de cocsificare.

Deși toate brevetele elaborate au adus îmbunătățiri semnificative privind utilizarea turbei ca fertilizant sau componentă importantă a fertilizanților chimici (îngrășăminte NPK) totuși ele nu rezolvă în totalitate exigențele unui fertilizant. Astfel, ele nu rezolvă diminuarea efectului inhibant al unor compuși din turbă asupra germinării semințelor și proceselor biologice suferite de bacterii și enzime atât în sol cât și în plante.



S-au efectuat încercări de prelucrare a turbei prin hidroliză bazică la temperaturi de 120-150 °C și suprapresiuni de 1-3 bar în prezență de amoniac, hidroxid de potasiu sau carbonat de potasiu, în condiții oxidante, prin adăugare de peroxid de hidrogen (apă oxigenată 30%). Deși reprezintă o îmbunătățire a procedeele de hidroliză acidă, această metodă nu conduce la o creștere substanțială a acizilor humici și fulvici solubilizați. În plus, prin aplicarea acestui procedeu nu crește conținutul de carbohidrați solubili în apă.

Obiectul acestei invenții constă în elaborarea unui biocompozit cu acțiune biostimulatoare în dezvoltarea plantelor, cu durată lungă de acțiune și care totodată să potențeze activitatea biologică a compușilor solubilizați din turbă prin adăugarea de biostimulatori de sinteză. Un alt obiectiv al prezentei invenții se referă la tehnologia de prelucrare a turbei care să fie condusă în condiții blânde de temperatură și presiune, prin care se realizează o creștere a conținutului de carbohidrați solubili și prin care compușii cu acțiune inhibitoare sunt transformați în derivați inofensivi.

Conform invenției, biocompozitul elaborat are în componență acid paraminobenzoic în proporție de 0,1-1 %, de preferință 0,2-0,6 % raportat la turba uscată, precum și difeniluree sau difeniltiouree în proporție de 0,01-0,5 %, de preferință 0,075-0,15 % față de turba uscată. Acidul paraminobenzoic face parte din grupul de vitamine B, fiind un precursor al acidului folic, compus stimulator al germinării, al debutului floral și al sintezei de proteine.

Conform invenției, biocompozitul poate conține, după caz, vitamine din complexul B, acid nicotinic sau nicotinamidă în proporție de 0,01-0,15 %, pantetonat de calciu în proporție de 0,02-0,03 %, care catalizează procesele biologice din plante precum și acid aspartic de sinteză în proporție de 0,1-0,5 %, de preferință 0,15-0,25 %, care participă la ciclul Krebs din metabolismul plantelor.

Biocompozitul, conform invenției, conține și microelemente:  $\text{Cu}^{2+}$  în proporție de 0,005-0,01 %,  $\text{Co}^{2+}$  în proporție de 0,001-0,005 %,  $\text{Zn}^{2+}$  în proporție de 0,005-0,05 %,  $\text{Mn}^{7+}$  în proporție de 0,03-0,05 %,  $\text{Fe}^{3+}$  în proporție de 0,04-0,06 % față de turba uscată.

Conform invenției hidrolizatului acid de turbă i se adaugă hidrolizat proteic, de origine animală sau vegetală, în proporție de 0,5-2,5 %, de preferință 0,9-1,5 % față de turba uscată.

Conform invenției, procedeul de prelucrare a turbei presupune hidroliza cu soluție acidă de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , în raportul masic  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:3-4$ , la un pH de 1-2,5, de preferință pH=1,5-2.

Conform invenției, turbei brute cu umiditatea de 70-80 % i se adaugă apă până la un conținut de 10-12 % substanță uscată.



Conform invenției, în apa adăugată pentru corectarea umidității și a pH-ului se adaugă 0,001-0,005 %  $\text{Co}^{2+}$ , 0,0025-0,005 %  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,005-0,0085 %  $\text{Mn}^{7+}$  iar, ca agent oxidant, 0,25-1,5 %  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , toate raportat la turba uscată.

Conform invenției, procesul de hidroliză acidă se efectuează în două etape: în prima etapă la temperatura de 80-90 °C, la presiune atmosferică, sub agitare mecanică și barbotare de aer. A doua etapă de hidroliză se realizează tot sub agitare mecanică la temperatura de 120-140 °C și o suprapresiune de 1,1-3 bar, după ce în prealabil suspensiei de turbă i s-a adăugat  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  în proporție de 0,25-1,5 %, de preferință 0,3-0,5 % față de turba uscată, cu scopul de a crește conținutul de carbohidrați solubili și de a reacționa și reduce conținutul de compuși cu acțiune inhibitoare din turbă.

Conform invenției, după procesul de hidroliză suspensia rezultată este neutralizată cu amoniac, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, uree sau un amestec al acestor compuși.

**Biocompozitul**, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

Acidul aspartic de sinteză adăugat în biocompozit participă la ciclul Krebs în procesele de dezaminare, intensificând-se procesele biologice din plante.

Prin adaosurile de vitamine din complexul B (acid paraminobenzoic, nicotinamidă, acid pantotenic) este intensificată activitatea bacteriilor și enzimelor din sol și plante, cu efecte benefice asupra înrădăcinării și dezvoltării plantelor, deoarece:

- crește eficiența macroelementelor N, P, K;
- se reduce cu până la 30-35% consumul de îngrășăminte chimice;
- crește calitatea și volumul producției cu 15-30 %;
- se reduce perioada de timp până ce plantele ajung la maturitate;
- crește gradul de utilizare a componentelor minerale și organice ale solului;
- se îmbunătățește structura și compoziția chimică a solurilor;
- se asigură posibilitatea de fixare în sol a elementelor nocive (metale grele) sau a compușilor cu acțiune vătămătoare în dezvoltarea plantelor și în calitatea recoltelor;
- crește rezistența plantelor la secetă și la orice altă formă de stres;
- are loc o revenire rapidă a plantelor după stresul provocat de grindină sau furtuni.

Conform invenției, **procedeul de obținere a biocompozitului** aduce următoarele avantaje:



- eliminarea fazei de uscare prealabilă, mărunțire și sortare a turbei;
- eliminarea utilajelor și instalațiilor de uscare și măcinare, cu economii substanțiale de energie;
- realizarea în două etape a hidrolizei acide presupune condiții de lucru mai blânde, la temperaturi și presiuni mai mici;
- adaosul de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  în soluția acidă de hidrolizat conduce la durate mai scurte de hidroliză și la creșterea conținutului de carbohidrați și alți compuși solubili din turbă;
- degradarea în mai mică măsură a compușilor cu activitate biologică din turbă.

În cele ce urmează se dă un **exemplu** de realizare a invenției în legătură și cu fig. 1 care reprezintă:

- **Fig. 1** - Schema fluxului tehnologic propus cu operațiile pe care le include în ordine cronologică

Experimentul de laborator a fost efectuat în condiții similare cu cele ce urmează a fi realizate în practica industrială. Experimentul a fost realizat cu o cantitate de 800 g. turba brută cu umiditatea de 76 %, cu un conținut de cenușă de 8,5 % și un conținut de azot de 3,5 %.

Turba brută este alimentată în transportorul cu melc 1, în care se amestecă și se omogenizează cu soluția acidă pentru hidroliză conținând și microelementele  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  provenită din vasul tampon 2. Suspensia rezultată alimentează reactorul cu amestecare 3, în care se realizează prima treaptă de hidroliză, la temperatura de 80-100 °C și presiune atmosferică. Suspensia este apoi transvazată în reactorul cu amestecare 5, unde se realizează etapa a doua de hidroliză la temperatura de 120-140 °C și suprapresiunea de 1,1-3 at. Gazele și vaporii de apă rezultați din reactorul 3 sunt spălate și răcite în scruberul 4. Suspensia este în continuare trecută în vasul de detentă 6, unde presiunea scade la presiunea atmosferică și apoi în vasul de detentă 7 la 0,5 at. Suspensia este apoi trecută în reactorul 8 unde este neutralizată cu soluția de amoniac, hidroxid de potasiu, carbonat de potasiu, uree sau amestecul acesora, provenită din vasul tampon 9. Suspensia de turbă neutralizată este transvazată în continuare în reactorul cu amestecare 10, în care se adaugă adjuvanții menționați: acid paraminobenzoic, difeniluree sau difeniltioure, acid nicotinic, pantetonat de calciu, acid aspartic, hidrolizat proteic de natură vegetală sau animală,  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Mo}^{5+}$  în calitate de microelemente. Rezultă produsul final care poate fi utilizat ca ~~atare drept~~ component al îngrășămintelor chimice NPK.



## REVEDICĂRI

1. Biocompozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din turbă și procedeu de obținere, **caracterizat prin aceea că acesta conține**, pe lângă componentii solubilizați prin hidroliză acidă la pH=1-2,5, adjuvanți de sinteză: acid paraminobenzoic (0,1-1 %), difeniluree sau difeniltiuree (0,01-0,5 %) , acid aspartic (0,1-0,5 %), acid nicotinic sau nicotinamidă (0,01-0,15 %), hidrolizat proteic de natură animală sau vegetală (0,5-2,5 %) și microelemente:  $\text{Co}^{2+}$  (0,001-0,005 %),  $\text{Cu}^{2+}$  (0,005-0,01 %),  $\text{Mn}^{7+}$  (0,03-0,05 %),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,04-0,06 %)  $\text{Zn}^{2+}$  (0,005-0,01 %) și  $\text{Mo}^{5+}$  (0,005-0,01 %).

2. Procedeu de obținere a unui biocompozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din turbă, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că solubilizarea compușilor cu activitate biologică în dezvoltarea plantelor se realizează în două trepte, cu o soluție acidă conținând acid sulfuric și acid fosforic în proporție de  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:2-1:4$ , precum și microelementele  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^7$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , care catalizează reacțiile de hidroliză; treapta I-a la temperatura  $t=80-90^\circ\text{C}$  și presiunea atmosferică cu insuflare de aer și treapta a II-a la temperatura  $t=120-140^\circ\text{C}$  și suprapresiunea  $p=1,1-3$  bar. și adaos de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

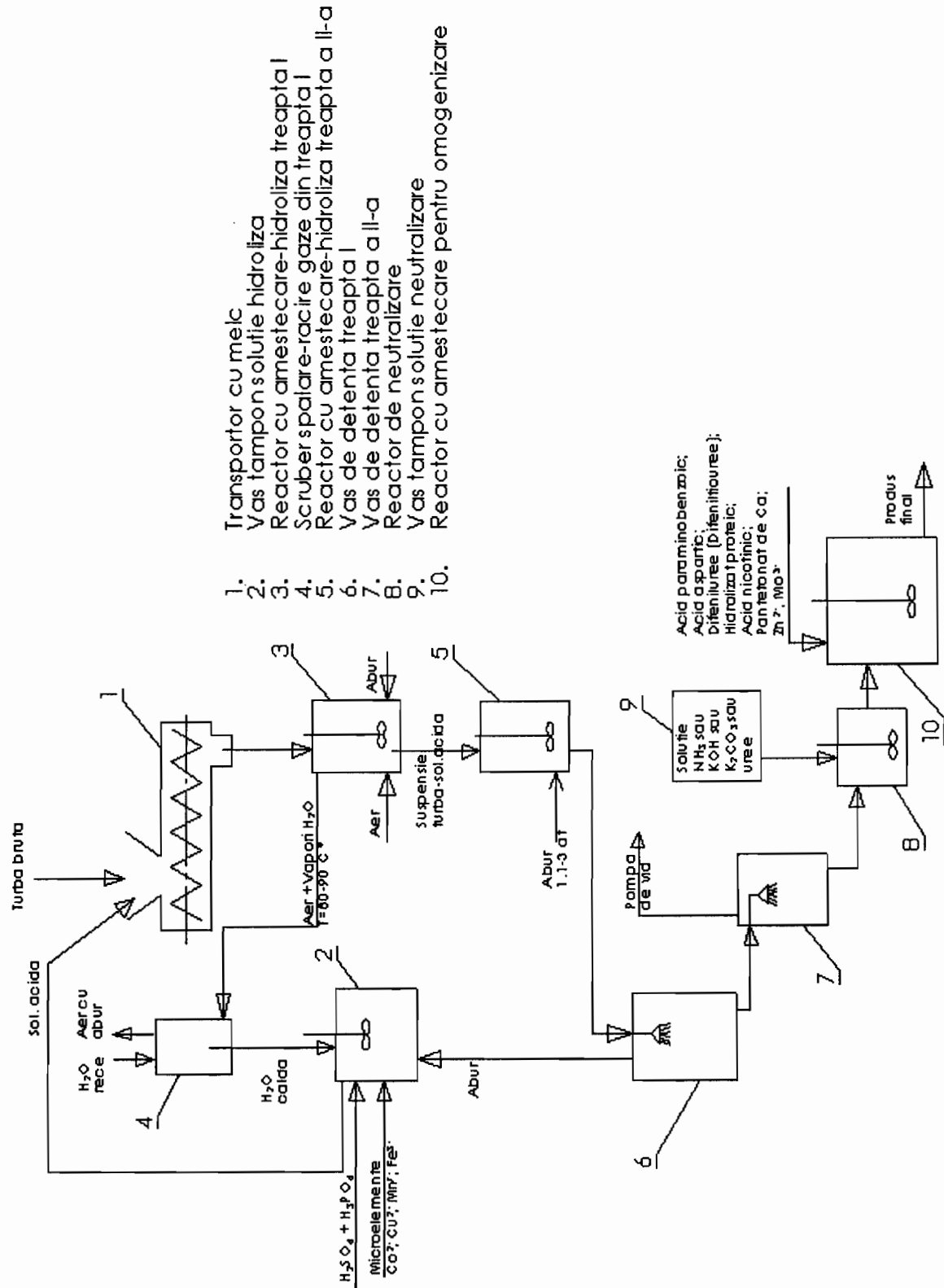
3. Procedeu de obținere a unui biocompozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din turbă, conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că raportul masic turbă uscată:soluție acidă poate varia în limitele 1:5-1:7.

4. Procedeu de obținere a unui biocompozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din turbă, conform revendicărilor 1, 2 și 3 , caracterizat prin aceea că suspensia rezultată după hidroliza acidă este neutralizată cu  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , uree sau amestecul acestora până la pH=6,7-7,5.

5. Procedeu de obținere a unui biocompozit pe bază de acizi humici și fulvici proveniți din turbă, conform revendicărilor 1, 2, 3 și 4, caracterizat prin aceea că suspensiei obținută după neutralizare i se adaugă hidrolizat proteic de natură animală sau vegetală, microelemente  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  și adjuvanți de sinteză (acid paraminobenzoic, acid aspartic, difeniluree (difeniltiuree), pantetonat de calciu, adjuvanți care acționează sinergic cu compușii solubilizați rezultați în urma hidrolizei acide a turbei.







1. Transportor cu melc
2. Vas tampon solutie hidroлиза
3. Reactor cu amestecare-hidroлиза
4. Reactor cu amestecare-racire gaze din treapta I
5. Reactor cu amestecare-hidroлиза
6. Vas de detenta
7. Vas de detenta
8. Reactor de neutralizare
9. Vas tampon solutie neutralizare
10. Reactor cu amestecare pentru omogenizare

Fig. 1



*Ward*