



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00987**

(22) Data de depozit: **28/11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(71) Solicitant:
• **ATICA CHEMICALS S.R.L.**,
STR.CĂZĂNEȘTI NR.202,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN**
PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• **CĂLIN CĂTĂLINA,**
STR.EROU CĂLIN CĂTĂLĂLIN, NR.11,
BL.C, SC.B, AP.37, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **BOMBOS DORIN, CALEA CRÂNGAȘI,**
NR.6, BL.5, SC.1, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **OPRESCU ELENA-EMILIA,**
ALEEA PROFESORILOR, NR.6, BL.37C,
SC.C, ET.1, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:
• **ZAHARIA EMILIAN,**
STR.GENERAL MAGHERU NR.11, BL.G,
SC.E, AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• **CALIN CĂTĂLINA,**
STR.EROU CALIN CĂTĂLĂLIN NR.11, BL.C,
SC.B, AP.37, PLOIEȘTI, PH, RO;
• **BOMBOS DORIN, CALEA CRÂNGAȘI**
NR.6, BL.5, ET.5, SC.I, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **OPRESCU ELENA EMILIA,**
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ACIZILOR HUMICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acizilor humici utilizați pentru tratarea solului. Procedeu, conform invenției, constă în depolimerizarea oxidativă a ligninei rezultate la fabricarea celulozei cu oxigenul din aer în prezența apei oxigenate în raport 1...5/1, și 0,1...5% catalizatori de tip săruri de Cu sau Mn, urmată

de condensarea oxidativă cu melasă în prezență de acid fosforic la o temperatură de 40...95°C și neutralizare cu soluție de hidroxid de potasiu.

Revendicări: 4



PROCEDEU DE OBTINERE A ACIZILOR HUMICI

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a acizilor humici prin procese de condensare oxidativa a ligninei si melasei, rezultate la procesarea biomasei. Se cunosc diverse procedee utilizate pentru obtinerea acizilor humici.

KR Patent 20150105509 descrie un procedeu de obtinere a acizilor humici din lignit care cuprinde următoarele etape: adăugarea a 10 ... 40% dintr-o soluție apoasă de acid azotic în lignit pentru a avea un raport solid-lichid (S: L) cuprins între 0,5 și 3 urmata de oxidare la 10-90 ° C timp de 2-48 ore.

In US Patent 3,468,943 este prezentata o metoda de obtinere a acizilor humici prin oxidarea carbunelui cu acid azotic. Procedeu consta in introducerea carbunelui intr-un transportor dublu cu șurub si adaugarea la anumite intervale de spatiu a acidului azotic concentrat. Temperatura este mentinuta la valori de 40-100 °C.

US Patent 3,709,931 descrie un procedeu discontinuu de oxidare a carbunelui pulverulent cu oxigen in prezenta de catalizator de acid azotic. Procesul de oxidare se realizeaza pe o perioada de 10 ore la temperatura de 150-225 °F.

US Patent Application 2018/0290941 propune un nou procedeu de obtinere a acizilor humici prin neutralizare si extractie in strat fluidizat, diminuand poluarea mediului cu pulberile prezente in carbunele macinat.

Procedeele propuse pentru prepararea acizilor humici presupun utilizarea unor materii prime fosile precum carbunele in forma pulverulenta care in timpul procesului de conditionare-procesare polueaza mediul cu emisii de pulberi si folosesc de regula acidul azotic in procesul de fabricare, care prezinta risc de emisii de oxizi de azot care polueaza mediul.

Acizi humici propusi in brevetele mentionate prezinta dezavantaje generate de continutul scazut in acizi humici care presupune cheltuieli de purificare si dificultati de valorificare a suspensiei de carbune rezidual.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in obtinerea acizilor humici pornind de la materii prime ecologice si regenerabile precum lignina rezultata la fabricarea celulozei si melasa rezultata la fabricarea zaharului.

Procedeu conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca:
- inlocuieste carbunele si acidul azotic la fabricarea acizilor humici, produse care pot emite pulberi sau compusi toxici (ex. pulberile de carbune rezultate in urma macinarii si emisiile de oxizi de azot rezultate la descompunerea acidului azotic);

- nu necesita purificarea produsului de reactie si implicit nu sunt produse secundare rezultate din proces;
- utilizeaza materii prime ecologice precum lignina rezultata la fabricarea celulozei si melasa rezultata la fabricarea zaharului.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- propune materii prime ecologice provenite din surse bioregenerabile;
- propune ca agenti oxidanti oxigenul din aer si apa oxigenata, ai caror produse de degradare sunt apa sau compusi oxigenati biodegradabili;
- nu necesita etape de purificare intrucat materiile prime netransformate nu sunt toxice si aduc un aport de carbon si micronutrienti in sol precum potasiu, fier, magneziu, mangan, fosfor;
- foloseste catalizatori (saruri de metale utilizate ca micronutrienti pentru sol, precum cupru, mangan si acid fosforic) care nu trebuie indepartati din produsul de reactie, acestia fiind adaugati frecvent in compozitia fertilizantilor;
- solutia rezultata din procesul de fabricatie poate fi folosita ca atare in compozitiile de fertilizanti;
- valorifica lignina bruta rezultata la fabricarea celulozei, fara a fi necesara purificarea acesteia;
- utilizeaza melasa in procesul de fabricare, produs rezultat la rafinarea zaharului;
- aduce un aport de micronutrienti prin precursorii catalizatorilor utilizati in procesul de oxidare si prin compozitia materiei prime;
- aduce un aport de grupe hidroxifenolice care imbunatatesc capacitatea de complexare a acizilor humici si fulvici rezultati din proces;
- valorifica doua subproduse bioregenerabile cu o cerere scazuta pe piata.

Se stie ca substantele humice sunt recunoscute ca avand activitate de biostimulanti pentru culturile agricole. Continutul scazut de substante humice din sol dezechilibreaza complexul de elemente nutritive necesar cresterii normale a plantelor, diminuand productivitatea recoltelor si calitatea produselor agricole. Preocuparea pentru cresterea productiei agricole s-a reflectat si in identificarea unor noi resurse de acizi humici folositi pentru tratarea solului. Astfel acizii humici utilizati pana recent pentru tratarea culturilor agricole sunt obtinuti prin extractie din carbunii inferiori.

Cresterea cererii pe piata de acizi humici a generat o crestere a interesului pentru noi surse de materii prime pentru fabricarea acestora. Lignina si melasa sunt doua produse secundare rezultate la fabricarea celulozei si respectiv a zaharului. Lignina prezinta o structura apropiata cu a acizilor humici, cu un continut ridicat de grupe hidroxilice capabile sa participe la procesul de complexare a cationilor metalelor tranzitionale, principalele neajunsuri fiind masa moleculara mai mare decat a acizilor humici si absenta grupelor carboxilice. Melasa prezinta o disponibilitate ridicata de formare a grupelor carboxilice prin oxidarea grupelor hidroxilice si carbonilice prezente in structura acestora. De asemenea masa moleculara a acesteia este mai apropiata de cea a acizilor humici, iar prezenta grupelor carbonilice imbunatateste capacitatea de complexare a cationilor metalelor tranzitionale.

Obtinerea acizilor humici prin procedeul propus decurge in doua etape. In prima etapa lignina este depolimerizata printr-un proces de defragmentare oxidativa. Structura fenolica puternic ramificata ii confera o rezistenta ridicata la procese oxidative datorita tendintei de blocare a radicalilor, intermediari in procesul de oxidare, caracteristica specifica fenolilor impiedicati steric. Din acest motiv procesul de fragmentare oxidativa este puternic inhibat in faza initiala, astfel incat procesul radicalic oxidativ a fost realizat concomitent cu oxigen molecular in prezenta unor catalizatori nanostructurati si cu apa oxigenata. Catalizatorii activi in procese de oxidare sunt obtinuti "in situ" prin precipitarea unei sari solubile a acestor metale catalitice, in mediu bazic, in prezenta ligninei. Metalele selectate pentru obtinerea catalizatorilor sunt cele active in procese de oxidare, precum Cu, Mn sau Fe. Procesul de fragmentare oxidativa este condus in prima etapa in mediu bazic pentru a favoriza ruperea de catena cu formarea de grupe carboxilice, iar in a doua etapa in mediu acid pentru a favoriza oxidarea la grupe carbonilice care prezinta o activitate ridicata in procesul de complexare a metalelor tranzitionale. In a doua etapa s-a realizat procesul de condensare-izomerizare a carbohidratilor inferiori prezenti in melasa, in cataliza acida, cu formare de intermediari ai acizilor humici precum acidul levulinic. Catalizatorul propus, acidul fosforic, catalizeaza de asemenea procesul de alchilare a acestor intermediari la nucleeele coniferilice ale ligninei fragmentate. Condensarea intermediarilor ligninici formati in urma proceselor de fragmentare oxidativa, cu produsii de condensare ai melasei este completata prin continuarea procesului de oxidare cu aer in etapa de postreactie. Metalele continute in melasa (Fe, Mn, Zn) contribuie de asemenea la realizarea procesului de condensare oxidativa a carbohidratilor cu fragmentele de lignina. Mentinerea unei concentratii ridicate de oxigen in mediul de reactie s-a realizat prin barbotarea continua a aerului in vasul de reactie, atat in perioada de reactie cat si in cea de postreactie. La sfarsitul procesului de condensare oxidativa, aciditatea amestecului de reactie

este corectata prin neutralizare cu hidroxid sau carbonat de potasiu. Selectarea reactantilor a avut in vedere ca toti compusii prezenti in produsul de reactie sa nu prezinte risc de poluare a solului, astfel incat produsul final sa poata fi folosit ca atare in procesul de fertilizare a culturilor agricole. Astfel, produsii secundari de reactie care nu au capacitate ridicata de complexare a metalelor tranzitionale, prezinta un aport de carbon solului respectiv, metalele folosite drept catalizatori si cele prezente in melasa aduc un aport de micronutrienti, iar fosfatul de potasiu rezultat in etapa de neutralizare aduce un aport de fertilizanti principali (macronutrienti), fosforul si respectiv potasiul. Din acest motiv nu mai este necesara o etapa de purificare a produsului de reactie, respectiv de indepartare a ligninei nereactionate, iar cheltuielile de productie sunt diminuate.

Fertilizantul HA-Cu obtinut se aplica in doze de 5 L/ha (la o aplicare foliara). Se vor aplica 2-3 stropiri foliare in functie de cultura. Doza pentru aplicarea foliara a fertilizantului HA-Mn-Cu este de 5 L/ ha. Se recomanda aplicarea fertilizantului HA-Mn-Cu impreuna cu sulfat de mangan care sa aduca o doza cumulata de 2-6 Kg Mn/ ha, pentru combaterea carentei de Mn in culturile de castraveti, ceapa, vita de vie, fasole, spanac, pomi fructiferi (caisul, marul, piersicul etc). Ingrasamintele se aplica si la sol, anual, indeosebi pe solurile cu pH peste 7, in care Mn^{2+} aplicat ca ingrasamant este oxidat la oxizi superiori de Mn si deci insolubilizat, nu face recomandabila aplicarea in rezerva, pentru mai multi ani, a unor doze mari de Mn, ca in cazul altor microelemente. Fertilizarea foliara cu HA-Mn-Cu impreuna cu sulfat de mangan este recomandabila indeosebi pe solurile cu o capacitate mare de fixare a Mn, cum sunt cele carbonatice, solurile acide supraamendate, solurile saline si alcaline.

Se dau in continuare 3 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-un balon de 500 mL prevazut cu agitator cu ancora si sistem de barbotare aer, se introduc 212,5g apa distilata, 37,5 g lignina si 20 g acetat de Cu. Se regleaza pH-ul amestecului la valoarea 9 prin dozarea unei solutii 1N KOH, se porneste barbotarea cu aer la un debit de 45L/h, amestecul se incalzeste pana la temperatura de 60 °C apoi si se dozeaza 20 mL solutie 10% apa oxigenata pe o durata de 1 ora si apoi se mentine timp de 2 ore in postreactie. Amestecul de reactie se incalzeste la 80 °C, se adauga 50 g melasa si se mentine la aceasta temperatura timp de o ora. Se dozeaza 9,5 g solutie apoasa de acid fosforic de puritate 85% pe o durata de 10 min. Se mentine sub agitare timp de trei ore, se opreste barbotarea cu aer si apoi se dozeaza cu o solutie 20% KOH pana se obtine o valoare a pH-ului cuprinsa intre 6,5 si 7. Produsul de reactie este recuperat si racit, numit HA-Cu, putand fi

folosit ca fertilizant foliar, avand in acelasi timp si actiune fungica, ca urmare a compozitiei de 25 % materie organica, 1,8 % Cu, macroelementele K si P precum si microelemente de Fe si Zn provenite din melasa.

EXEMPLUL 2

Intr-un balon de 500 mL prevazut cu agitator cu ancora si sistem de barbotare aer, se introduc 212,5g apa distilata, 37,5 g lignina si 2,2 g acetat de Mn. Se regleaza pH-ul amestecului la valoarea 9 prin dozarea unei solutii 1N KOH, se porneste barbotarea cu aer la un debit de 45 L/h, amestecul se incalzeste pana la temperatura de 60 °C si apoi se dozeaza cu 20 mL solutie 10% apa oxigenata pe o durata de 1 ora si apoi se mentine timp de 2 ore in postreactie. Amestecul de reactie se incalzeste la 80 °C, se dauga 60 g melasa si se mentine la aceasta temperatura timp de o ora. Se dozeaza 11,4 g solutie apoasa de acid fosforic de puritate 85% pe o durata de 10 min. Se mentine sub agitare timp de trei ore, se opreste barbotarea cu aer si apoi se dozeaza o solutie 20% KOH pana se obtine o valoare a pH-ului cuprinsa intre 6,5 si 7. Produsul de reactie este recuperat si racit, si-l vom numi in continuare HA-Mn.

EXEMPLUL 3

Capacitatea de complexare a solutiei de acizi humici preparata s-a determinat prin metoda spectrofotometrica. *Principiul metodei:* Se contacteaza si omogenizeaza prin agitare o solutie care contine ioni de Cu^{2+} la o anumita concentratie cu un volum determinat de solutie de acizi humici la o anumita valoare a pH-ului. Se masoara absorbanta (A) la lungimea de unda de 800 nm. Din curba de de calibrare, absorbanta in functie de concentratie, se determina concentratia de ioni Cu^{2+} liberi iar din bilantul pe ionii de Cu^{2+} se determina concentratia de ioni de Cu^{2+} complexati.

In vederea studierii capacitatii de complexare s-a folosit solutia obtinuta la exemplul 2 (HA-Mn), preparandu-se solutii de concentratii: 250 ppm pentru HA-Mn si respectiv 1000 ppm pentru ionul Cu^{2+} . S-a trasat curba de calibrare absorbanta in functie de concentratie $(A)=f(c)$, pentru solutia de cupru. In vederea optimizarii capacitatii de complexare studiul de complexare s-a realizat la diverse valori ale pH-lui si anume: pH=4, pH=5 si respectiv pH=6. Pentru realizarea studiului propus, solutiile preparate mai sus au fost amestecate la anumite rapoarte de volume si anume: $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 1:1$, $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 1:2$, $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 1:3$, $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 2:1$ respectiv $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 3:1$. Contactarea s-a realizat la temperatura de 25° C, timp de 1 h, sub agitare continua de 650 rot /min. Cea mai mica concentratie de Cu^{2+}

libera s-a obtinut la $\text{pH} = 4$, pentru raportul de combinare $\text{Cu}^{2+} : \text{HA-Mn} = 2:1$ (v:v), respectiv cea mai mare concentratie de Cu^{2+} legata in combinatia complexa MnCu_2L . Se obtine astfel un fertilizant numit HA-Mn-Cu ce contine 30 % materie organica, 0,15 % Mn (complexat si liber), 0,14% Cu complexat si 0,16% Cu liber, macroelementele K si P precum si microelemente de Fe si Zn provenite din melasa.

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a acizilor humici, **caracterizat prin aceea ca** se obtine prin depolimerizarea oxidativa a ligninei rezultata la fabricarea celulozei cu oxigenul din aer in prezenta apei oxigenate si a unui catalizator la o valoare a pH-ului de 8...13, urmata de condensarea oxidativa cu melasa in prezenta de acid fosforic la o temperatura de 40-95 °C si neutralizare cu solutie de hidroxid de potasiu.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** raportul masic lignina / apa oxigenata este de 1....5/1 iar viteza volumara a aerului barbotat este de 100..1500 h⁻¹ fata de amestecul reactant.
3. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** precursorii catalizatorilor de oxidare sunt saruri ale unor metale utilizate ca micronutrienti in fertilizanti, precum Cu sau Mn, la concentratii de 0,1.....5% g fata de amestecul reactant.
4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** raportul masic lignina /melasa este de 0,5.....10 / 1 iar raportul masic melasa / solutie acid fosforic este de 1....15/1.