



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00808

(22) Data de depozit: 29/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

(71) Solicitant:
• FIA-CROP CONTROL S.R.L.,
STR.INTERIOARĂ, NR.3, C6, CAMERA 1,
CONSTANȚA, CT, RO

(72) Inventatori:
• ROMAN MIHAIL- BOGDAN, STR.SALVIEI,
NR.8A, PALAZU MARE, CT, RO;

• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTINESCU-ARUXANDEI DIANA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.A,
AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE DE FERTILIZANT CU ELIBERARE
CONTROLATĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

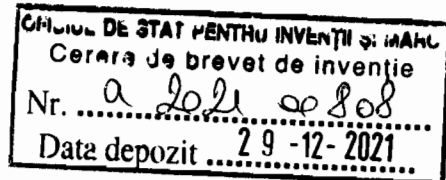
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de fertilizant cu eliberare controlată pentru nutriția plantelor. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de extracție a keratinei din lână și pene provenite din fluxuri laterale agro-industriale, prin încălzire la 40...45°C, timp de 6 h, împreună cu leșie sulfitică de la fabricarea semicelulozei, în raport de 1g material keratinic la 19 grame leșie sulfitică, separarea materialului ne-extras de soluția rezultată, prin filtrarea sub vid, adăugarea a 1 g alcool polivinilic și 1 g glicerină

la 48 g extract de keratină în leșie bisulfitică și omogenizarea acestora prin încălzire la 60°, timp de 5 min, pulverizarea discontinuă într-un granulator, a extractului peste un amestec de îngrășămintă pulbere, în raport de 5 g extract substanță uscată la 95 g amestec și uscarea granulelor la etuvă, pentru definitivarea filmului peliculizant protector care favorizează eliberarea controlată a nutrienților.

Revendicări: 4





COMPOZIȚIE DE FERTILIZANT CU ELIBERARE CONTROLATĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Prezenta invenție se referă la fertilizanți cu eliberare controlată destinați utilizării pentru nutriția plantelor și la un procedeu de obținere a acestora.

Sunt cunoscute diferite compoziții și procedee de obținere a compozițiilor de fertilizanți chimici / îngrășăminte chimice cu eliberare controlată. Eliberarea controlată / treptată a macronutrienților, în special azot și fosfor, din fertilizanți este necesară pentru a evita diferitele efecte nefavorabile datorită levigării din soluri și poluării apelor de suprafață și subterane (Lawrencia et al. 2021. Plants, 10, 238). Brevetul RO127014 se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată. Procedeu conform invenției constă din prepolimerizarea unei soluții apoase 37% de formaldehidă și granule de uree tehnică, la un raport molar formaldehidă : uree 1 : 1, sub agitare și încălzire continuă timp de 2 h la 65...70°C, menținând pH-ul masei de reacție în intervalul 8,5...9, prin dozarea periodică de soluție KOH 40%, după care masa de reacție se răcește la temperatura ambiantă și, sub agitare energetică, se adaugă la o microemulsie tip "apa-în-ulei", constând din ciclohexan conținând un surfactant neionic și o soluție apoasă conținând monoamoniu fosfat și clorură de potasiu, dispersia fină formată se aduce la pH 4...5, când se adaugă din nou uree, pentru atingerea unui raport final de 2...2,4/1, și se începe încălzirea controlată, pentru policondensarea masei de reacție, la 60...75°C, timp de 2 h, cu corectarea pH-ului la 3,0...4,5, după care apa se îndepărtează azeotropic, precipitatul fertilizant se filtrează la temperatura ambiantă și se usucă la temperatura de 70°C, la etuvă, până la masă constantă. Brevetul RO131443 B1 descrie un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic cu eliberare redusă. Procedeu conform invenției constă în formarea unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu și încapsularea acestui material prin policondensarea în suspo-emulsie, într-o singură etapă, a ureei tehnice cu un precondensat tehnic ureo-formaldehidic, din care rezultă un produs sub formă de microcapsule aglomerate în granule având 17...20% azot total, 26...30% fosfor exprimat ca pentoxid de fosfor, 4...5% calciu și 2...3% magneziu, un procent de levigare al nutrienților determinat la 28 zile de 55...65% pentru azot și fosfor, și de 15...21% pentru calciu și magneziu.

Dezavantajele acestor tipuri de fertilizanți cu eliberare controlată este dat de biodegradabilitatea redusă a acoperirilor de tip uree-formaldehidă, care tind să se

acumuleze în sol. Noul Regulament UE 1009/2019, nu mai permite folosirea unor astfel de acoperiri, care nu sunt biodegradabile și au tendința de a se acumula în sol.

Au fost dezvoltate metode alternative de acoperire cu complexul sulf-uree. Brevetul EP1549593 B1 prezintă un îngrășământ care este acoperit cu un film de uree și sulf și la un procedeu de producere a acestui îngrășământ. Procedeu presupune utilizare de sulf topit și uree topită. Tensiunea superficială dintre cele două faze de sulf și uree este influențată în stadiul lichid la temperaturi peste punctele de topire, prin adăugarea unui aditiv stabil la temperatură și amfoter topiturii lichide de sulf/uree pentru a obține o fază mixtă omogenă, care ulterior este distribuită și solidificată. Dezavantajul este dat de temperaturile ridicate la care se lucrează, de cel puțin 140°C, temperaturi care duc la consumuri energetice semnificative.

În afara acestor costuri semnificative de producție, îngrășămintele acoperite cu sulf reușesc cu greu să îndeplinească standardele de eliberare treptată, datorită unor tipare de eliberare inconsecvente (Naz & Sulaiman, 2016, *Journal of Controlled Release*, 225, 109-120). Pentru rezultate mai bune ale eliberării îngrășămintele acoperite cu sulf, este esențial să se aplice un strat secundar sau un material de etanșare pe suprafața inițială acoperită cu sulf. Cererea de brevet RO133501 A2 revendică un procedeu de acoperire a particulelor de îngrășământ pe bază de sulf petrolier, uree și silicat de potasiu, cu un polimer de tip acetat de vinil reticulat cu ceară brută și sulf petrolier, la temperatura de 60...120°C, urmată de omogenizarea compozitului într-un malaxor la rece, în prezență de argilă și caolin într-un raport de 20...60:6...13:1...3, și granulara într-o instalație de peletizare umedă. Utilizarea temperaturilor ridicate crește consumurile energetice. Folosirea îngrășămintelor cu sulf este limitată, întrucât sulful are efect pronunțat asupra compoziției microbiotei solului (Geissler & Scow, 2014, *Soil Biology and Biochemistry*, 75, 54-63).

O soluție de obținere a îngrășămintelor cu eliberare controlată este cea de acoperire cu filme formate din biopolimeri, care au o degradabilitate naturală ridicată. Keratina este unul din biopolimeri care au o bună capacitate de polimerizare și care a fost utilizată cu succes pentru realizarea de îngrășămintele cu eliberare controlată. Brevetul US 8500841 B2 protejează un procedeu de realizare a îngrășămintelor acoperite cu keratină, care implică extragerea keratinei din pene cu hidroxid de potasiu, neutralizarea cu acid fosforic și adăugarea de săruri minerale. O variație în ceea ce privește neutralizarea hidrolizatului de hidroxid de potasiu este utilizarea pentru

neutralizare a acidului citric, formic sau acetic, urmată apoi de amestecarea cu săruri minerale (Cererea de brevet WO2016182515A1).

Cererea de brevet RO133338 A2 se referă la un fertilizant pe bază de hidrolizat de keratină utilizat pentru nutriția plantelor de cereale, floarea soarelui sau rapiță și un procedeu de obținere al acestuia. Procedeu, conform invenției, constă în degresarea keratinei din lână de ovine și hidroliza alcalină cu 10% hidroxid de sodiu, timp de 4 h la 80°C, se ajustează pH la valoarea 8, când rezultă un hidrolizat de cheratină cu masă moleculară medie 11000...25000 Da sau se continuă hidroliza enzimatic, la temperatura la 60°C cu 1% Alcalase 2,5 l sau 0,5% Protamex, timp de 3 h, când rezultă un hidrolizat de keratină cu masa moleculară medie 2000...6000 Da, iar hidrolizatele se filtrează și/sau concentrează prin evaporare și sunt compatibile cu hidrolizat de colagen, macronutrienți sau microelemente anorganice din formulările de fertilizanți.

Procedeele descrise mai sus au dezavantajul de a utiliza soluții bazice cu pH foarte ridicat pentru etapa de solubilizare a keratinei. Aplicarea practică a acestor procedee necesită echipamente din materiale rezistente la pH ridicat. Amprenta de carbon a producerii de hidroxizi alcalini este ridicată datorită procesului de electroliză – de exemplu hidroxidul de sodiu are o amprentă de carbon ridicată, de 1,59 tone CO₂ per tonă de produs (Hong et al. 2014, *Journal of Cleaner Production*, 66, 113-120.) De asemenea, tendința filmelor de keratină este de a se rigidiza în timp și de a-și pierde eficiența în ceea ce privește funcționarea ca barieră pentru apă – Moore et al. 2006, *Food Hydrocolloids*, 20(7), 975-982. Funcționarea filmului de keratină ca barieră pentru apă reduce levigarea și favorizează eliberarea treptată a ingredientelor din fertilizanți, în special azot și fosfor.

O soluție la rigiditatea filmelor este adăugarea de biopolimeri / polimeri biodegradabili care să plastificeze filmul de keratină. Cererea de brevet CN111848291A se referă la un îngrășământ organic cu eliberare lentă care este acoperit și cu hidrolizat de keratină. Procedeu include următoarele etape: 50 părți-100 părți dintr-o granulă de îngrășământ se acoperă cu 15 părți peliculă de etil celuloză și 30 de părți - 60 de părți dintr-un film de acoperire din stratul exterior hidrolizat de keratină. Un dezavantaj al acestei soluții este cantitatea prea mare de biopolimeri utilizată pentru realizarea acoperirii.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a realiza un procedeu de obținere a îngrășămintelor acoperite cu un film pe bază de keratină, în care etapa de extracție a keratinei se realizează cu costuri reduse. Este un al obiect al acestei invenții

de a asigura formarea unui film pe bază de keratină cu o plasticitate ridicată, care funcționează ca barieră pentru apă, favorizând eliberarea treptată a nutrienților, și care se află în proporție redusă față de îngrășământul NPK.

Compoziția de fertilizant cu eliberare controlată conține 95 grame de fertilizant NPK și 5 grame de film care controlează eliberarea nutrienților, alcătuit din 22,3-27,4% keratină, 24,2 – 29,2% lignosulfonat de sodiu, 20% alcool polivinilic, 20% glicerină și săruri minerale într 8,2 și 8,4%.

Procedeeul este alcătuit din următoarele etape.

- Extracția keratinei din fluxurile laterale agro-industriale, lână sau pene, prin încălzirea acestora la 40-45°C, timp de 6 ore, împreună cu leșie sulfitică de la fabricarea semicelulozei, în raport de 1 gram material keratinic la 19 grame leșie sulfitică;
 - Separarea materialului ne-extras de soluția rezultată, prin filtrare sub vid;
 - Adăugarea a 1 gram alcool polivinilic și a 1 gram de glicerină în la 48 grame extract de keratină în leșie bisulfitică și omogenizarea acestora prin încălzire la 60°C timp de 5 min;
 - Pulverizarea discontinuă într-un granulator de tip taler, a extractului de keratină în leșie bisulfitică, peste un amestec de îngrășămintă pulbere, în raport de 5 grame extract substanță iscată la 95 grame amestec;
 - Uscarea granulelor rezultate timp de 4 ore la 105°C, la etuvă.
- Detaliile procedeeului de mai sunt prezentate în continuare.
- Leșia bisulfitică are un pH cuprins între 9,3 și 9,5 și o conținut minim de bisulfid de 1,25%.
 - Pulverizarea are loc timp de 24 minute, câte 30 secunde la fiecare 3 min, pe un taler granulator cu unghi de inclinare taler de 40°, operat la o turație de 15-20 rpm, în sens de rotire antiorar.

Invenția prezintă următoarele avantaje.

- Extrage eficient keratina din lână sau pene, printr-un proces de sulfoliză care este facilitat de bisulfitul din leșia sulfitică.
- Menține în soluție keratina datorită efectului surfactant al lignosulfonatului din leșia sulfitică.
- Formează un film cu plasticitate ridicată și care funcționează eficient ca barieră pentru apă datorită amfificilității amestecului keratină solubilizată – lignosulfonat.

În cele ce urmează este exemplificată invenția prin exemple care o ilustrează fără a-i limita domeniul de aplicare.

Exemplul 1. Într-un balon cu fund plat de 1 litru și două găuri se aduc 20 grame de lână spălată, dărăcită și tăiată în bucăți de 1 cm, și 380 grame de leșie sulfitică de la fabricarea celulozei. În prealabil s-a verificat pH-ul și conținutul de bisulfit al acestei leșii sulfite. Leșia sulfitică are un conținut de 1,28% bisulfit și un pH de 9,3. În balon se introduce o bară agitator magnetic și i se atașează un refrigerent vertical (pentru a minimiza pierderile prin evaporare ale apei) și un termometru. Se încălzește sub agitare timp de 6 ore pentru extracția keratinei. Pentru încălzire uniformă se folosește o baie de ulei. După 4 ore se separă materialul keratinic recalcitrant de extractul în leșie sulfitică, prin filtrare pe un filtru cu presiune (RPF T01, BHS-Sonthofen, Sonthofen, Germania), la 0,6 MPa. Se recuperează filtratul într-un balon cu fund plat.

Filtratul recuperat cântărește 389 grame. Peste acest filtrat se aduc 8,1 gram alcool polivinilic și 8,1 grame de glicerină, corespunzând la 1 gram alcool polivinilic și a 1 gram de glicerină în la 48 grame extract de keratină în leșie bisulfitică. Se omogenizează prin încălzire la 60°C timp de 5 min. În filtrat se determină proteina totală prin conform ISO 20620:2021, prin combustie (metoda Dumas). Metoda Dumas implică o etapă inițială de combustie instantanee, în cuptor de ardere (CF), care are o temperatură de peste 900°C, pentru arderea probei și obținerea de compuși elementari. Apa este îndepărtată printr-o primă capcană fizică, plasată imediat după ardere. Ceilalți compuși gazoși (CO₂, NO_x, SO_x) sunt trecuți printr-un cuptor de reducere (RF). O a doua capcană reține apa și sulful formați ca urmare a reducerii compușilor cu sulf. O rețea de compuși adsorbanți pentru CO₂ permit să treacă doar azotul elementar (N₂), care este detectat într-un detector de conductivitate termică (TCD). Lignosulfonatul se determină ca prin spectrofotometrie UV, prin măsurarea densității optice la 252,3 nm (Rueda et al, 20215, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 2218-2226). Sărurile minerale se determină ca reziduu la calcinare în atmosferă inertă. Substanța uscată totală se determină refractometric (de ex. prin utilizarea unui refractometru digital de laborator RX- 5000, Atago, Yushima, Japonia). Filtratul are 9,8% substanță uscată. Substanța uscată este alcătuită din 22,3% keratină, 29,5% lignosulfonat de sodiu, 20% alcool polivinilic, 20% glicerină și săruri minerale 8,2%.

Într-un granulator cu taler se aduc 30,64 grame uree, 38,43 grame monoamoniu fosfat și 39,24 grame sulfat de potasiu, Amestecul celor 108,31 grame reprezintă un fertilizant de tip N:P₂O₅:K₂O de tip 1:1:1 (respectiv 18,8:18,8:18,8). Se omogenizează amestecul prin amestecare timp de 10 min. Pulberea de amestec de îngrășămintă din granulator se pulverizează discontinuu timp de 24 minute, câte 30 secunde la fiecare 3

min, pe un taler granulator cu unghi de inclinare taler de 40°, operat la o turație de 20 rpm, în sens de rotire antiorar. După finalizarea granulării acestea se scot cu atenție din granulatorul cu taler și se aduc într-o etuvă, unde se usucă timp de 4 ore la 105°C, pentru definitivarea filmului peliculizant protector.

Se determină stabilitatea fertilizantului obținut conform standardului EN 13266. În timp de 24 ore, din fertilizantul acoperit cu filmul pe bază de keratină obținut conform invenției se eliberează în soluție numai 11,2% din conținutul de nutrienți minerali. Întrucât rata de eliberare pe 24 ore în soluție apoasă este mai mică de 15%, fertilizantul eliberat este din categoria fertilizanților cu eliberare controlată.

Exemplul 2. Se lucrează ca în exemplu 1, cu următoarele diferențe. Se lucrează cu pene de pui măcinate. Leșia bisulfică are 1,25% bisulfit și un pH de 9,5. Filtratul are 9,7% substanță uscată. Substanța uscată este alcătuită din 27,4% keratină, 24,2% lignosulfonat de sodiu, 20% alcool polivinilic, 20% glicerină și săruri minerale 8,4%.

În granulator se aduc 11,6 grame uree, 29,1 grame monoamoniu fosfat, 36,3 grame clorura de potasiu și 23 grame sulfat de potasiu. Amestecul celor 100 grame reprezintă un fertilizant de tip N:P₂O₅:K₂O de tip 1:2:4. Se pulverizează cu 54,25 ml de extract keratinic în leșie sulfică. Talerul granulator este operat la o turație de 15 rpm.

Se determină stabilitatea fertilizantului obținut conform standardului EN 13266. În timp de 24 ore, din fertilizantul acoperit cu filmul pe bază de keratină obținut conform invenției se eliberează în soluție numai 12,4% din conținutul de nutrienți minerali. Întrucât rata de eliberare pe 24 ore în soluție apoasă este mai mică de 15%, fertilizantul eliberat este din categoria fertilizanților cu eliberare controlată.

Revendicări

1. Compoziție de fertilizant cu eliberare controlată conform invenției, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din 95 grame de fertilizant NPK și 5 grame de film care controlează eliberarea nutrienților, alcătuit din 22,3-27,4% keratină, 24,2 – 29,2% lignosulfonat de sodiu, 20% alcool polivinilic, 20% glicerină și săruri minerale, între 8,2 și 8,4%.
2. Procedul de obținere a compoziției de fertilizant conform invenției **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din următoarele etape: extracția keratinei din fluxurile laterale agro-industriale, lână sau pene, prin încălzirea acestora la 40-45°C, timp de 6 ore, împreună cu leșie sulfitică de la fabricarea semicelulozei, în raport de 1 gram material keratinic la 19 grame leșie sulfitică; separarea materialului ne-extras de soluția rezultată, prin filtrare sub vid; adăugarea a 1 gram alcool polivinilic și a 1 gram de glicerină în la 48 grame extract de keratină în leșie bisulfitică și omogenizarea acestora prin încălzire la 60°C timp de 5 min; pulverizarea discontinuă într-un granulator de tip taler, a extractului de keratină în leșie bisulfitică, peste un amestec de îngrășăminte pulbere, în raport de 5 grame extract substanță iscată la 95 grame amestec; uscarea granulelor rezultate timp de 4 ore la 105°C, la etuvă.
3. Procedul de obținere a compoziției de fertilizant conform revendicării 2 **caracterizat prin aceea că** leșia bisulfitică are un pH cuprins între 9,3 și 9,5 și o conținut minim de bisulfid de 1,25%.
4. Procedul de obținere a compoziției de fertilizant conform revendicării 2 **caracterizat prin aceea că** pulverizarea are loc timp de 24 minute, câte 30 secunde la fiecare 3 min, pe un taler granulator cu unghi de inclinare taler de 40°, operat la o turație de 15-20 rpm, în sens de rotire antiorar.