



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00165**

(22) Data de depozit: **31/03/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2022 BOPI nr. **12/2022**

(71) Solicitant:
• **ZEOLITES PRODUCTION S.A.**,
STR.REPUBLICII, NR.359, RUPEA, BV, RO

(72) Inventatori:
• **AȘCHILEAN IOAN**,
STR.BISERICII ORTODOXE, NR.53A, AP.1,
CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;

• **CHIOREANU GELU**, STR. TÂRGULUI
NR. 5, RUPEA, BV, RO;
• **BOLOȘ DORU**, STR.AVIATOR BĂDESCU
NR.40, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **KOVACS MELINDA HAYDEE**,
STR. AL. VLĂHUȚĂ BL. N4, NR. 31, SC. 2,
AP. 37, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **KOVACS EMOKE DALMA**,
STR. AL. VLAHUȚĂ, BL. N4, NR. 31, SC. 2,
AP. 37, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **SENILA MARIN**,
STR.GRIGORE ALEXANDRESCU, NR.38,
SC.2, AP.27, CLUJ -NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI MATERIAL
PE BAZĂ DE TUF VULCANIC ZEOLITIC NATURAL
CU CARACTERISTICI DE ÎNGRĂȘĂMÂNT ȘI PESTICID
DESTINAT UTILIZĂRII ÎN AGRICULTURĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de tuf vulcanic zeolitic natural cu caracteristici de îngrășământ și pesticid destinat utilizării în agricultură. Procedeu conform invenției constă în pregătirea materialului zeolitic brut prin măcinare, spălare de două ori în apă distilată și uscarea acestuia la temperatura camerei timp de 24 ore, activarea termică a materialului zeolitic pregătit prin expunerea la o temperatură cuprinsă între 100...650°C într-un cuptor de calcinare timp de 1...2 ore, urmată de răcirea acestuia la temperatura camerei, după care urmează activarea chimică a materialului zeolitic activat termic cu NH_4Cl și K_2HPO_4 pentru a conferi caracterul de îngrășământ și activat cu $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$ și

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ pentru obținerea caracterului de pesticid al materialului zeolitic. Materialul conform invenției are o eficiență de retenție a amoniului și fosforului, testată aplicând metode spectrofotometrice, pentru amoniu reținut în materialul zeolitic de 80% și pentru fosfor anorganic reținut în materialul zeolitic de 78%, în timp ce eficiența de retenție a fenvaleratului, cipermetrinului și al fenhexamidului de către materialul zeolitic, testată aplicând metode gaz cromatografice, este pentru fenvalerat 83%, pentru cipermetrin 78% și pentru fenhexamid 84%.

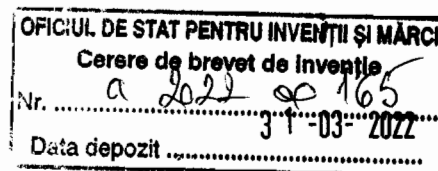
Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU PENTRU OBTINEREA UNUI MATERIAL PE BAZA DE TUF VULCANIC ZEOLITIC NATURAL CU CARACTERISTICI DE INGRASAMANT SI PESTICID DESTINAT UTILIZARII IN AGRICULTURA

DESCRIERE



Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui material pe baza de tuf vulcanic zeolitic natural cu caracteristici de ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in agricultura.

Agricultura mondiala in acest moment se confrunta cu doua provocari majore: necesitatea de a asigura hrana unei populatii in continua crestere, si gestionarea resurselor naturale aplicand un management sustenabil. Necesitatea de a maximiza productivitatea agricola a incurajat fermierii sa aplice cantitati mari de ingrasaminte si pesticide pentru a creste randamentul culturilor si a proteja recoltele. Acest tip de management a rezultat adesea in deteriorarea ecosistemului terestru si compromiterea sigurantei alimentare. Din acest motiv, mai multe organizatii mondiale precum FAO, UE, EPA, UNEP, etc., au pornit diverse actiuni legislative si informative pentru a creste gradul de constientizare asupra tipului de management agricol aplicat si consecintele acestuia pe termen mediu si lung asupra ecosistemului. La nivel global, ingrasamintele sintetice sunt cele care sustin majoritatea productiei alimentare globale, in special in tarile in curs de dezvoltare. Tinand cont de impactul acestora asupra ecosistemului terestru (pierderea fertilitatii solului, poluarea solului si mediului acvatic, contaminarea culturilor) este necesara identificarea unor noi solutii care sa permita sustinerea unei agriculturi ecologice eficiente.

O astfel de solutie ecologica poate fi utilizarea si exploatarea unor resurse naturale cum este tuful vulcanic zeolitic. Zeolitiile sunt aluminosilicati naturali prezenti in tuful vulcanic. In agricultura acestia au castigat atentia comunitatii stiintifice datorita caracteristicilor si proprietatilor lor cum sunt: porozitate crescuta, capacitate de schimb cationic si selectivitate crescuta pentru cationi (de ex. amoniu). Aceste proprietati permit utilizarea materialului zeolitic fie ca purtatori de nutrienti fie, ca medii suport pentru acestia.

In strainatate se aplica diferite procedee de exploatare a acestor proprietati ale materialului zeolitic cu scopul de valorificare a lor in domeniul agricol. Printre aceste procedee,

procedeu cel mai raspandit aplicat este cel din domeniul nanotehnologiei [1-5]. Prin aplicarea acestui procedeu se obtin nanozeoliti.

Analizand brevetele depuse in strainatate pentru material pe baza de tuf vulcanic zeolitic natural cu caracteristici de ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in agricultura (<https://patents.google.com>) s-au identificat urmatoarele brevete:

- (1.) Brevetul ES2624133T3 (Spania, 2011) – „*Use of zeolites in the supply of trace elements*” [6] prezinta un material zeolitic modificat si tratat special cu cationi esentiali necesari nutritiei plantelor. Acest nou material furnizeaza plantelor oligoelemente sau mezoelemente asimilabile in proportie de 0.1 – 25 % din masa de zeolit
- (2.) Brevetul WO2013119108A1 (Franta, 2013) – „*Controlled release fertiliser composite comprising zeolite*” [7] prezinta un compozit de ingrasamant cu eliberare controlata care cuprinde cel putin 7 % zeolit. Acest compozit mai contine ingrasamant agricol cu continut de azot, carbune activat, melasa si alti agenti chimici. Aplicarea acestui compozit intr-un studiu experimental a imbunatatit randamentul recoltei cu 20 %
- (3.) Brevetul RU2672402C1 (Rusia, 2018) – „*Complex organic mineral fertilizer with trace elements*” [8] in care este prezentat compozitia unui ingrasamant organic complex cu oligoelemente ca materie organica rezultate din seminte neincoltite hidratate cu apa termala cu continut de bor (1:3 v/v) , molibdeu (5 -6 %), deseuri lemnoase (6 – 8 %) si zeolit (70 – 75 %)

Principalele dezavantaje identificate pentru aceste tehnologii sunt:

- difuzia limitata a moleculelor de interes in materialul nanozeolitic
- necesitatea unei infrastructuri tehnologice avansate si personal calificat pentru obtinerea materialului nanozeolitic
- costuri ridicate.

In tara, dupa cunoasterea noastra nu sunt studii care sa se adreseze procedeelor de obtinere a unor materiale zeolitice cu aplicabilitate in sectorul agricol. Exista putine studii care prezinta utilizarea zeolitului brut in diferite culturi agricole [9, 10], acestea evidentiind impactul pozitiv al acestor materiale fie asupra culturii fie asupra terenului agricol unde a fost aplicat.

Analizand brevetele depuse in tara (<https://ro.espacenet.com/>) pentru materiale filtrante destinate retinerii metalelor nu s-au identificat cereri de brevet pentru cuvintele cheie de cautare: „*zeolit fertilizare*”, „*zeolit nutrient*” si „*zeolit agricultura*”.

Limitarile materialelor zeolitice astfel utilizate sunt date de urmatoarii factori:

- lipsa testarii materialului zeolitic inainte de utilizare. Acesta poate sa contina in structura lui potentiali contaminanti (ex. metale grele, diferiti compusi organici potential toxici)
- lipsa imbunatatirii proprietatilor acestuia in scopul aplicabilitatii sale eficiente in domeniul agricol.

Scopul prezentei inventii este de a dezvolta un procedeu prin care sa se obtina un material pe baza de tuf vulcanic zeolitic natural, utilizabil in sectorul agricol. Pentru aceasta se propune activarea unui material zeolitic obtinut din carierele de pe teritoriul Romaniei. Prezenta cerere de brevet de inventie prezinta detaliat modul de obtinere al unui material zeolitic natural cu caracteristici de ingrasamant si pesticid.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia sunt:

- *Utilizarea unei infrastructuri tehnologice accesibile, pentru activarea materialului zeolitic:* procedeul de obtinere al materialului zeolitic cu caracteristici de ingrasamant si pesticid nu necesita utilizarea unor echipamente sofisticate si scumpe. Acest lucru permite preluarea si implementarea acestui procedeu cu usurinta de catre firme interesate din sectorul economic si agricol.
- *Imbunatatirea proprietatilor de baza ale materialului zeolitic brut, prin activarea chimica:* se propune activarea chimica a materialului zeolitic brut cu compusi specifici, cu caracter de ingrasamant si pesticid .

Originalitate si noutate:

- obtinerea unui material cu caracter de ingrasamant si pesticid, destinat utilizarii in sectorul agricol pe baza de material zeolitic natural autohton
- imbunatatirea proprietatilor fizico-chimice ale materialului zeolitic brut prin activarea termica si chimica a acestuia

Descrierea inventiei

Procedeul care face subiectul cererii de brevet de inventie propune obtinerea unui material zeolitic cu caracteristici de ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in sectorul agricol. Etapele procedeuului de obtinere a acestui material includ:

1. pregătirea material zeolitic brut pentru etapele de activare termică și chimică, constând în macinare;
2. activarea termică a materialului zeolitic pregătit la o temperatură cuprinsă între 100...650 °C într-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h;
3. activarea chimică a materialului zeolitic activat termic cu NH_4Cl și K_2HPO_4 pentru a conferi materialului zeolitic caracterul de îngrășământ, în timp ce $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ au fost utilizate pentru obținerea caracterului de pesticid al materialului zeolitic.

Mod de aplicare a invenției

1. Pregătirea material zeolitic brut: etapa implică pregătirea materialului zeolitic pentru etapele de activare termică și chimică:

- 1.1 Materialul zeolitic brut se supune macinării.
- 1.2 Materialul zeolitic macinat a fost spălat de două ori cu apă distilată după care a fost uscat la temperatura camerei timp de 24 h.

2. Activarea termică a materialului zeolitic pregătit:

- 2.1 Materialul zeolitic pregătit a fost expus la o temperatură cuprinsă între 100...650 °C într-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h.
- 2.2 Materialul zeolitic activat termic se lasă la răcit la temperatura camerei

3. Activarea chimică a materialului zeolitic activat termic:

- 3.1 Materialul zeolitic activat termic este supus activării chimice cu NH_4Cl , K_2HPO_4 , $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$. Dintre acestea NH_4Cl și K_2HPO_4 au fost utilizate pentru a conferi caracterul de îngrășământ al materialului zeolitic, în timp ce $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ au fost utilizate pentru obținerea caracterului de pesticid al materialului zeolitic
- 3.2 Cu aceste substanțe s-au pregătit soluții cu concentrații cunoscute de 0.5...50 mg·L⁻¹
- 3.3 Din soluțiile astfel obținute, un volum de 100 mL a fost introdus în pahare Erlenmayer cu dop rodat (250 mL volum) la care s-au adăugat 50 g material zeolitic activat termic
- 3.4 Materialul zeolitic împreună cu soluția de activare s-a supus unei agitații mecanice la 125 rpm timp de 5...500 min
- 3.5 După trecerea timpului de activare chimică, substanța de activare a fost îndepărtată de pe materialul zeolitic

3.6 Acest material zeolitic activat chimic rezultat a fost uscat timp de 24 h la temperatura camerei intr-o nisa chimica cu aer recirculat continuu .

Eficienta de retentie a amoniului si fosforului de catre materialul zeolitic activat a fost testata aplicand metode spectrofotometrice in timp ce eficienta de retentie a fenvaleratului, cipermetrinului si al fenhexamidului de catre materialul zeolitic s-a testat aplicand metode gaz cromatografice .

Cu procedeul prezentat care face subiectul prezentei cereri de brevet de inventie, in experimentele derulate s-a obtinut un material zeolitic cu caracter ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in domeniul agricol cu urmatoarele proprietati:

- Amoniu retinut in materialul zeolitic: 80 %
- Fosfor anorganic retinut in materialul zeolitic: 78 %
- Fenvalerat retinut in materialul zeolitic: 83 %
- Cipermetrin retinut in materialul zeolitic: 78 %
- Fenhexamid retinut in materialul zeolitic: 84 %

Avantajele procedurii dezvoltate:

- *Simplu de aplicat:* procedeul prezentat nu necesita personal supracalificat pentru obtinerea materialului zeolitic cu caracter ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in agricultura
- *leftin:* procedeul dezvoltat nu necesita investitii tehnologice costisitoare pentru implementarea sa de catre partenerii economici interesati

Referinte bibliografice:

- [1.] Lateef A., Nazir R., Jamil N., Alam S., Shah R., Khan MN, Saleem M. Synthesis and characterization of zeolite based nano-composite: an environment friendly slow release fertilizer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 232:174-183, 2016
- [2.] Rahman H., Hasan N, Khan ZH. Study on different nano fertilizers influencing the growth, proximate composition and antioxidant properties of strawberry fruits. *Journal of Agriculture and Food Research*, 6:100246, 2021
- [3.] Umar W., Czinkota I., Gulyas M., Aziz T., Hammed MK. Development and characterization of slow release N and Zn fertilizer by coating urea with Zn fortified nano-bentonite and ZnO NPs using various binder. *Environmental Technology & Innovation*, 26:102250, 2022

- [4.] Maghsoodi MR, Najafi N, Reyhanitabar A, Oustan S. Hydroxyapatite nanorods, hydrochar, biochar, and zeolite for controlled-release urea fertilizer. *Geoderma*, 379:114644, 2020
- [5.] Dubey A., Mailapalli DR. Zeolite coated urea fertilizer using different binders: fabrication, material properties and nitrogen release studies. *Environmental Technology & Innovation*, 16:100452, 2019
- [6.] Chollet JF, Joly G., Magnoux P. Use of zeolites in the supply of trace elements. *ES2624133T3*, 2011
- [7.] Stock H., Tamara S. Controlled release fertiliser composite comprising zeolite. *WO2012119108A1*, 2013
- [8.] Mironova I., Aslan K., Apazhev K., Klishbievich A., Sarra E., Bekuzarova A., Leonidovich A., Petronova G., Akhmed K., Sabolirov R. Complex organic mineral fertilizer with trace elements. *RU2672402C1*, 2018
- [9.] Pode R., Burtica G., Pode V., Iovi A., Popovici E. Sorption of transient metal ions into clinoptilolite from waste water and recycling the used zeolite into a composite fertilizer. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 125:769-776, 1999
- [10.] Constantinescu P., Neagoe A, Nicoara A., Grawunder A., Ion S., Onete M., Iordache V. Implications of spatial heterogeneity of tailing material and time scale of vegetation growth processes for the design of phytostabilisation. *Science of The Total Environment*, 692:1057-1069, 2019

REVENDICARE

1. Procedeu pentru obtinerea unui material pe baza de tuf vulcanic zeolitic natural cu caracteristici de ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in agricultura **caracterizat prin aceea ca** include trei etape: pregatirea material zeolitic brut care se supune macinarii urmata de spalarea de doua ori cu apa distilata si uscare la temperatura camerei timp de 24 h, activarea termica a materialului zeolitic pregatit prin expunerea la o temperatura cuprinsa intre 100...650 °C intr-un cuptor de calcinare, timp de 1...2 h urmata de racirea acestuia la temperatura camerei dupa care se aplica a treia etapa, activarea chimica a materialului zeolitic activat termic cu NH_4Cl , K_2HPO_4 , pentru a conferi caracterul de ingrasamant al materialului zeolitic si $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ pentru obtinerea caracterului de pesticid al materialului zeolitic
2. Material pe baza de tuf vulcanic zeolitic natural cu caracteristici de ingrasamant si pesticid destinat utilizarii in agricultura, obtinut conform revendicarii 1 **caracterizat prin aceea ca are** o eficienta de retentie a amoniului si fosforului de catre materialul zeolitic activat, testata aplicand metode spectrofotometrice, pentru amoniu retinut in materialul zeolitic de 80 % si pentru fosfor anorganic retinut in materialul zeolitic: 78 %, in timp ce eficienta de retentie a fenvaleratului, cipermetrinului si al fenhexamidului de catre materialul zeolitic testata aplicand metode gaz cromatografice este pentru fenvalerat retinut in materialul zeolitic: 83 %, cipermetrin retinut in materialul zeolitic: 78 % si fenhexamid retinut in materialul zeolitic: 84 %.