



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00654

(22) Data de depozit: 28/10/2021

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(71) Solicitant:
• MINESA-INSTITUTUL DE CERCETĂRI ȘI
PROIECTĂRI MINIERE S.A.,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU NR. 15-17,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• TODOR FLORIN,
BD.NICOLAE TITULESCU, NR.24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• HARȘA TEODORA ELENA, NR.13,
SAT COPĂCENI, CJ, RO;
• CADAR OANA - ALINA, STR.OAȘULUI,
NR.340M, CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;
• SENILA MARIN,
STR.GRIGORE ALEXANDRESCU, NR.38,
SC.2, AP.27, CLUJ -NAPOCA, CJ, RO

(54) MATERIAL PE BAZĂ DE ZEOLIT NATURAL UTILIZABIL
ÎN DECONTAMINAREA SOLURILOR PRIN IMOBILIZAREA
METALELOR CU POTENȚIAL TOXIC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de zeolit natural utilizabil în decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potențial toxic As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb și Zn, materialul în amestec cu solul contaminat scăzând concentrația de metale toxice în cazul culturilor de spanac, grâu, salată verde, floarea soarelui și fasole. Procedeu conform invenției constă în dezintegrarea într-un concasor a

materialului brut de tuf vulcanic pe bază de zeoliți extras din zăcământ, se uscă zăcământul la temperaturi cuprinse între 100...150°C, se macină din nou până când se ajunge la dimensiuni ale particulelor < 1 mm și se calcinează la temperaturi cuprinse între 150...250°C, timp de 1,5...2,5 ore.

Revendicări: 2



**Material pe baza de zeolit natural utilizabil in decontaminarea solurilor prin
imobilizarea metalelor cu potential toxic**

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 22 00654</u> Data depuneri <u>2.8-10-2021</u>

Inventia se refera la un material pe baza de zeolit natural utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic (As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb si Zn), avand costuri de productie mai mici comparativ cu materialele utilizate in prezent (ex. carbonat de calciu, carbune, bentonita, argila naturala, etc.). Se are in vedere revitalizarea terenurilor industriale abandonate si contaminate cu metale grele prin utilizarea de material zeolitic, material insuficient utilizat si valorificat industrial in prezent la scara nationala, dar cu potential economic deosebit de important.

Conceptul de dezvoltare durabila este de mare actualitate, implicand simultan cresterea economica, eficienta, protectia si imbunatatirea calitatii mediului inconjurator. Principalii factori de mediu (aer, apa, sol) sunt supusi permanent agresivitatii antropice iar deteriorarea progresiva a calitatii acestora si-a pus amprenta asupra calitatii vietii, si implicit a starii de sanatate umane (*Liu, 2018*). Poluarea reprezinta orice introducere de catre om in mediu, direct sau indirect, a unor substante cu efecte vatamatoare, de natura sa puna in pericol sanatatea omului, sa prejudicieze resursele biologice, ecosistemele, sa diminueze binefacerile sau sa impiedice alte utilizari legitime ale mediului. Poluarea are consecinte negative asupra mediului si implicit asupra organismului uman (*Belviso, 2019*).

Contaminarea mediului, inclusiv a solurilor agricole cu poluanti organici (bifenili policlorurati (PCB), pesticidele organoclorurate (POC), hidrocarburile aromatice policiclice (PAH), dioxine (PCDD) si furani (PCDF)) si anorganici (metale grele) provenite din industrie si agricultura conduce la expunerea populatiei la diversi contaminanti prin consumul de vegetale cultivate pe aceste soluri si a avut ca rezultat preocupari majore in intreaga lume. Industria miniera, dezvoltarea intensiva a industriei si agriculturii, exhaustarea autovehiculelor, incinerarea deseurilor reprezinta surse majore de poluare a mediului cu poluanti organici si anorganici, extrem de persistenti in mediu, bioacumulativi si toxici chiar si in cantitati extrem de mici. Asadar, solul poate actiona atat ca un depozit de contaminanti (organici si/sau anorganici), cat si ca o sursa de poluare, avand o mare capacitate de transfer al poluantilor in lantul trofic si in organismul animal si uman (*Biswas, 2018*).

Metalele grele reprezinta o categorie importanta de poluanti toxici stabili. Spre deosebire de poluantii organici, metalele au un timp de injumatatire de sute de ani, fiind practic nebiodegradabile in timp, si din aceasta cauza persista in compartimentele de stocare (sol, sedimente) pentru o perioada lunga de timp. Numeroase studii au identificat efectele nefavorabile ale expunerii la diferite metale grele asupra sanatatii umane si asocierea cu risc crescut de cancer cu diferite localizari. Procesele biologice sau chimice pot determina doar trecerea metalul in specii chimice diferite (schimbarea valentei) sau conversia intre forme anorganice si organice. Poluarea cu metale grele a sistemelor ecologice reprezinta o problema de mare importanta datorita patrunderii si metalelor grele in structura lanturilor trofice si a influentei asupra functionarii biocenozei. Prezenta concentratiilor ridicate a metalelor toxice in sistemele ecologice, in special in cele agricole, are implicatii serioase asupra sanatatii umane. Expunerea organismului

uman la metale grele poate avea ca rezultat efecte severe (carcinogen, reproductiv, neurologic, imunologic, etc.) (Briffa, 2020).

O solutie viabila de remediere este cea de imobilizare *in-situ* a metalelor grele cu scopul limitarii transferului lor in plante, utilizand zeoliti naturali. **Zeoliti** sunt aluminosilicati naturali, hidratati ai metalelor alcaline si alcalino-pamantoase (Na, K, Ca, Mg) cu o structura cristalina formata din anioni tetraedrici de Si sau Al. Acestia prezinta proprietati caracteristice (capacitate de adsorbție-desorbție, capacitate de schimb ionic, proprietati catalitice) care le confera numeroase posibilitati de utilizare in domenii diverse (Maraoka, 2016; Maicanean, 2008).

Zeoliti (tufuri vulcanice zeolitice) naturali sau de sinteza sunt minerale cristaline care se gasesc in rocile sedimentare, metamorfice si magmatice. Ele se formeaza in urma depunerilor din solutiile hidrotermale si ca rezultat al reactiilor chimice dintre sticla vulcanica (>90-94%) si apa interstitiala, avand drept catalizatori temperatura, presiunea, pH etc. Zeoliti au capacitatea de a indeparta atat compusii de natura organica cat si anorganica. Compusii organici pot fi indepartati doar atunci cand suprafata activa a zeolitelor este modificata cu ajutorul aminelor cuaternare care introduc in sistem carbonul organic, iar compusii de natura anorganica, in special metalele grele, pot fi imobilizate din sol, sediment, namoluri, ape poluate etc. *Zeoliti pot retine cu usurinta cationii unor metale grele din diferite solutii, din namolurile obtinute de la statiile de epurare, precum si din apele reziduale metalurgice datorita proprietatilor specifice de adsorbție-desorbție, prezenta unor mari suprafete specifice si capacitati de schimb ionic, in special cationic, posibilitatii de a ingloba in structura lor molecule sau ioni cu diametru comparabil cu porii lor (Eroglu et al., 2017;).*

Pentru utilizarea eficienta a zeolitelor este nevoie de marirea suprafetei specifice, suprafetei de adsorbție si de transfer ionic, prin tratament fizic, chimic (acid si bazic) si termic (Maraoka, 2016). Dintre acestea, in cazul tratamentului chimic se utilizeaza reactivi chimici (acizi si baze) si rezulta reziduuri toxice cu efecte negative asupra mediului inconjurator. Tratamentul termic se realizeaza prin incalzirea materialului zeolitic la diferite temperaturi, iar prin eliminarea apei zeolitice, porii si canalele devin disponibile pentru molecule sau ioni ce ar urma a fi adsorbiti. Tratamentul termic se poate realiza pana la temperatura de 700 °C, deoarece o temperatura mai ridicata poate afecta structura cristalina a zeolitelor (Maicanean, 2008).

Situatia pe plan national si international

Procedeele de remediere *in situ* au la baza utilizarea unor materiale (exemplu: cenusa de carbune, zeoliti, argile, etc.) capabile sa reduca disponibilitatea metalelor grele din sol fata de plante precum si sa reduca toxicitatea acestora fata de ele, permitand astfel redarea catre agricultura a terenurilor contaminate (Xu, 2017). La **nivel international**, brevetul de inventie **US Patent #6,383,128 „Method of in situ immobilization and reduction of metal bioavailability in contaminated soils, sediments, and wastes”** face referire la o metoda de imobilizare *in situ* si reducerea biodisponibilitatii metalelor grele (Pb, Zn, Cd, Fe, Ni) in soluri. In particular, metoda presupune amestecarea solului contaminat cu o sursa de fosfor (0,25-0,5%) si oxid de mangan (0,25-0,5%) pentru formarea de fosfati metalici insolubili, cu mentinerea unui pH=7,0-8,0, astfel incat sa se mentina metalele intr-o forma indisponibila. O posibila explicatie a reducerii biodisponibilitatii metalelor grele este adsorbția metalelor grele si

reactia ireversibila a acestora cu sursa de fosfor pentru formarea de fosfati metalici insolubili, facand astfel poluantul (metalul) nedisponibil. Brevetul de inventie **US Patent #10,456,817 „Environment-friendly and *in situ* immobilized method of renovating heavy metal contaminated soil with humic acid substance”** se refera la purificarea si tratarea solului contaminat cu metale grele (Cr) cu ajutorul unei metode de imobilizare *in situ* cu substante humice (acid humic, humat de potasiu, humat de sodiu si ulei de piroliza obtinut din biomasa) in raport masic de 5-20:1 raportat la cantitatea de metale grele din sol, urmata de adaugarea a 1-3 parti de ingrasamant bacterian semicocs. Cererea de brevet de inventie AU2009262344 **„Process for remediation of site e.g. mine, contaminated with heavy metal e.g. cadmium, involves adding metal-binding particles to site containing metal contaminant(s), and populating site with plants”** face referire la un proces de remediere a terenurilor poluate cu metale grele (Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Ni, Zn) si metaloizi (As) prin adaugarea de particule avand capacitatea de a lega metalele, urmata de popularea terenului cu plante. Principalul avantaj al acestui proces de remediere a solului, economic si ecologic, este utilizarea particulelor care leaga metalul in asociere cu plantele si microbiota asociata cu radacinile plantelor realizand astfel fitostabilizarea durabila a terenurilor contaminate.

La **nivel national**, conform platformei online OSIM (anii 1994-2020), dintre brevetele de inventie avand ca subiect zeolitii (tufurile vulcanice), nici unul dintre acestea nu trateaza problematica privind folosirea zeolitilor naturali/ tufurilor zeolitice ca material utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic. Din cunostintele noastre, exista putine brevete de inventie care trateaza subiecte similare cu cele ale prezentei inventii. **Brevetul de inventie RO 133822/2021 „Instalatie si procedeu de depoluare prin spalare a solurilor poluate cu metale grele”** face referire la o instalatie de depoluare a solurilor poluate cu metale grele prin utilizarea de saruri de potasiu ale acizilor humici si chitosan ca agenti de spalare. Aplicarea acestui procedeu *ex situ* de depoluare prin spalarea solurilor poluate cu metale grele asigura un contact ridicat al solului cu solutia de spalare, costuri de implementare mai scazute comparativ cu procedeele clasice si aspect estetic care face posibila aplicarea pe suprafete mari de sol. Tot in literatura de specialitate, **Brevetul de inventie RO 125226 „Metoda de fitoremediere a unui sol poluat cu metale grele”** prezinta o metoda de fitoremediere a unui sol poluat cu Pb, Cu si Zn, in scopul imbunatatirii calitatii solului si presupune folosirea plantelor de porumb, precum si a acidului etilendiamino-tetraacetic (EDTA) si acidul nitrilo-triacetic (NTA) ca agenti de chelatare a metalelor grele prezente. De asemenea, **Cererea de brevet de inventie 134888/2021 Metoda de imbunatatire a solurilor agricole contaminate cu metale grele** se refera la o metoda de imbunatatire a solurilor agricole contaminate cu metale grele (Cu, Pb si Zn) cu ajutorul plantei de mustar utilizand ca agent de chelatare acidul etilen-diamino-tetraacetic (EDTA), cu o eficienta a decontaminarii solurilor de 26-27% Cu, 22-36% Pb si 32-51 %Zn, in functie de concentratia EDTA.

Procedeele mentionate mai sus, se confrunta cu urmatoarele neajunsuri: **(a) fitoremediere:** rezistenta plantelor fata de toxicitatea metalelor grele, schimbarile climatice care pot influenta cresterea plantelor, managementul produselor recoltate; **(b) spalarea in mod ecologic a solurilor poluate cu metale grele:** necesita excavarea solurilor poluate si tratarea acestora in instalatii de depoluare. Luand in considerare cele mentionate apare ca extrem de necesara realizarea unui material utilizabil in

decontaminarea solurilor *in situ* care sa rezolve aceste neajunsuri. Spre deosebire de procedurile de spalare *ex situ* a solurilor poluate cu metale grele care utilizeaza diferite substante chimice care ridica probleme legate de impactul negativ asupra mediului inconjurator, zeoliti sunt materiale naturale care prezinta proprietati importante de adsorbție și capacitate de schimb ionic.

Scopul prezentei inventii este obtinerea unui material pe baza de tuf zeolitic care sa poata fi folosit in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic (As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb și Zn), avand costuri de productie mai mici comparativ cu materialele utilizate in prezent. Inventia raspunde in totalitate demersurilor și incercarilor, inclusiv in agricultura, pentru gasirea de materiale alternative, ieftine și usor accesibile care sa se fundamenteze și sa promoveze principiile dezvoltării durabile.

Descriere inventie: Materialul destinat decontaminării solurilor poluate propus spre brevetare este un material natural, ecologic, caracterizat prin capacitate mare de imobilizare a metalelor cu potential toxic. Materialul brut tuf vulcanic pe baza de zeoliti extras din zacamant este supus dezintegrării într-un concasor, după care se usuca la temperaturi de 100-150 °C, se macina la dimensiuni ale particulelor <1 mm și se calcineaza la temperaturi de 150-250 °C, timp de 1,5-2,5 h. Materialul astfel obtinut, conform inventiei este un material cu caracteristici fizico-chimice și fizico-mecanice deosebite care poate fi utilizat cu succes in decontaminarea solurilor.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia sunt:

- ofera materiale alternative autohtone pentru decontaminarea solurilor, ieftine și usor accesibile care fundamenteaza și promoveaza principiile dezvoltării durabile și valorificării superioare a resurselor nationale;
- mentine umiditatea in sol pe timp de seceta, aplicat pe solurile nisipoase contribuie la retinerea apei pe care o cedeaza treptat plantelor pe masura creșterii temperaturii, reducand efectele incalzirii climatice;
- reduce pierderile de substante nutritive prin percolare (strabaterea solului împreuna cu apa).

In continuare, se da un exemplu de realizare a metodei conform inventiei. De asemenea, este prezentat un model de testare a materialului realizat conform inventiei.

Exemplu de realizare a materialului zeolit natural utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic

In cele ce urmeaza se prezinta un exemplu de realizare a inventiei:

- pregatire preliminara material zeolitic brut (tratament fizic)/ se parcurg urmatoarele etape: - macinare, - clasare granulometrica (cernere material prin site cu dimensiunea porilor <1 mm (NZ), - spalare cu apa distilata pana la indepartarea completa a pulberii foarte fine care ar putea obtura porii, - uscare in etuva la 105 °C, timp de 6 ore (sau pana la masa constanta);
- activare material zeolitic brut prin tratament termic: materialul zeolitic brut este tratat termic la o temperatura de 200 °C timp de 2 h, in cuptor de calcinare, cu obtinere de material zeolitic activat in forma TZ200;

- caracteristicile fizico-chimice si fizico-mecanice ale materialului zeolitic tratat termic, care constituie subiectul prezentei cereri, sunt prezentate in Tabelele 1-5;
- pregatire proba de sol: proba de sol se lasa sa se usuce la temperatura camerei, pana cand pierderea de masa din esantionul de sol nu este mai mare de 5% (m/m) in 24 h. Dupa uscare, din sol se indeparteaza resturile vegetale, materialele straine si pietrisul se sfarama, dupa care proba se trece printr-o sita de 2 mm. Se are grija sa se lase cat mai putin material fin aderat pe elementele inlaturate;
- rezultatele experimentelor realizate in laborator pentru determinarea eficacitatii de absorbtie sunt prezentate in Tabelul 2.

Caracteristicile materialului pe baza de zeolit natural utilizabil in decontaminarea solurilor contaminate industrial prin imobilizarea metalelor cu potential toxic sunt prezentate in Tabelele 1-5.

- **Continutul de oxizi majoritari si impuritati:** s-a determinat cu metoda gravimetrica si spectrometrica (SR ISO 11047:1999, SR EN ISO 11885:2009);
- **Continutul de elemente cu potential toxic:** s-a determinat cu metoda spectrometrica (SR ISO 11047:1999, SR EN ISO 17294-2:2017);
- **Capacitatea de schimb cationic:** s-a determinat cu metoda spectrometrica, prin metoda dezvoltata intern.
- **Continutul de carbonat de calciu:** s-a determinat conform STAS 4605/16-1980;
- **pH:** s-a determinat conform SR ISO 10390:2015.

Tabel 1. Caracteristici fizico-chimice ale probei de zeolit tratata termic.

Proba Parametru	TZ200	Proba Parametru	TZ200
Na ₂ O (%)	1,54-1,71	As (mg/kg)	0,65-1,42
K ₂ O (%)	1,47-1,69	Cd (mg/kg)	0,12-0,15
CaO (%)	3,29-3,71	Cr (mg/kg)	4,10-4,24
MgO (%)	0,47-0,68	Co (mg/kg)	3,00-3,13
SiO ₂ (%)	68,3-71,0	Cu (mg/kg)	3,25-3,42
Al ₂ O ₃ (%)	13,5-14,9	Mn (mg/kg)	350-420
Fe ₂ O ₃ (%)	1,29-1,42	Ni (mg/kg)	4,84-4,91
MnO (%)	0,02-0,05	Pb (mg/kg)	4,29-4,39
TiO ₂ (%)	0,01-0,02	Zn (mg/kg)	15,3-15,4
PC (%)	7,01-8,04	CEC (meq/100g)	142-156
CaCO ₃ (%)	6,49-6,65	pH	8,68-8,76

- **Umflarea libera:** s-a determinat conform STAS 1913/12-88;
- **Densitate aparenta (ρ_b):** s-a determinat conform STAS 1936:2007;
- **Densitate reala (ρ_r):** s-a determinat conform STAS 1936:2007;
- **Porozitatea intergranulara:** s-a determinat conform EN 1097-6;
- **Permeabilitatea la apa:** s-a determinat conform STAS 1913/6-76.

Tabel 2. Caracteristici fizico-mecanice ale probei de zeolit tratata termic.

Parametru	Proba TZ200	Parametru	Proba TZ200
Umflare libera (%)	125-134	Porozitatea intergranulara v (%)	0,84-0,86
Densitate aparenta (ρ_b) (kg/m^3)	850-890	Coefficient de permeabilitate la 20 °C (cm/s)	4,83-4,80
Densitate reala (ρ_r) (kg/m^3)	1910-2040		

➤ **Analiza granulometrica prin sedimentare:** s-a determinat conform STAS 1913/1-82.

Tabel 3. Analiza granulometrica a probei de zeolit Z1-200 prin metoda cernerii.

Cantitatea ramasa pe sita		Diametru ochiuri site	Fractiuni cu $\Phi < d$, din m_d
g	% fata de m_d	d (mm)	m_p (%)
0	0	2,5	100
0,97	0,97	2	99,03
7,60	7,60	1	91,43
20,01	20,01	0,500	71,42
19,46	19,46	0,250	51,96
20,08	20,08	0,125	31,88
21,58	21,58	0,063	10,30
10,30	-	< 0,063	-

Tabel 4. Analiza granulometrica a probei de zeolit TZ-200 trecut pe sita de 0,063 mm prin metoda cernerii.

Cantitatea ramasa pe sita		Diametru ochiuri site	Fractiuni cu $\Phi < d$, din m_d
g	% fata de m_d	d (mm)	m_p (%)
0	0	2	100
0	0	1	100
0	0	0,500	100
0	0	0,250	100
0,01	0,02	0,125	100
0,52	1,04	0,063	99,98
0,23	30,26	< 0,063	98,94

Tabel 5. Analiza granulometrica a probei de zeolit TZ-200 trecut pe sita de 0,063 mm prin metoda sedimentarii.

Diametru granule	Fractiuni cu $\Phi < d$, din m_d	Diametru granule	Fractiuni cu $\Phi < d$, din m_d
d	m_p	d	m_p
(mm)	(%)	(mm)	(%)
0,0519	84,38	0,0106	26,70
0,0378	71,56	0,0076	20,29
0,0276	55,54	0,0054	13,88
0,0200	42,72	0,0039	10,67
0,0149	33,11	0,0016	4,26

Exemplu de testare a materialului zeolit natural utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic

- pregatire proba de sol: proba de sol se lasa sa se usuce la temperatura camerei, pana cand pierderea de masa din esantionul de sol nu este mai mare de 5% (m/m) in 24 h. Dupa uscare, din sol se indeparteaza resturile vegetale, materialele straine si pietrisul se sfarama, dupa care proba se trece printr-o sita de 2 mm. Se are grija sa se lase cat mai putin material fin aderat pe elementele inlaturate;
- realizare amestec sol-zeolit (0, 5 si 10%) cu obtinere de amestecuri S-TZ-0, S-TZ-5 si S-TZ10, care se lasa la echilibrat timp de 90 zile si ulterior se distribuie in ghivece;
- plantare/ transvazare in ghivece a semintelor germinate de spanac (*Spinacia oleracea*), grau (*Poaceae*), salata verde (*Lactuca sativa*), floarea soarelui (*Helianthus annuus*) si fasole (*Phaseolus vulgaris*) si s-a asigurat umiditatea amestecului sol-zeolit pe toata durata perioadei de vegetatie;
- recoltarea radacinilor la maturitate, spalare cu apa pentru indepartarea solului aderent pe radacini, uscarea si macinarea acestora;
- determinarea concentratiilor de metale cu potential toxic (As, Cd, Cr, Co, Mn, Ni, Pb si Zn) prin spectrometrie de emisie optica cu plasma cuplata inductiv (ICP-OES) si/ sau spectrometrie de masa cu plasma cuplata inductiv (ICP-MS);
- determinarea factorului de biodisponibilitate (BF), exprimat ca raportul dintre concentratia de metal in radacina si concentratia de metal in sol ($BF = [M]_{radacina} / [M]_{sol}$), $BF > 1$ - planta acumuleaza metale cu potential toxic;
- rezultatele experimentelor realizate in laborator pentru determinarea eficacitatii de absorbtie sunt prezentate in Tabelele 6-13.

Tabel 6. BF-As in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,888	0,892	0,689	0,426	0,307
S-TZ-5	0,469	0,842	0,330	0,373	0,243
S-TZ-10	0,121	0,670	0,260	0,353	0,250

5

Tabel 7. BF-Cd in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,343	0,140	1,025	0,248	0,082
S-TZ-5	0,266	0,104	0,826	0,179	0,070
S-TZ-10	0,138	0,109	0,764	0,149	0,067

Tabel 8. BF-Cr in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,256	0,199	3,885	0,649	0,105
S-TZ-5	0,226	0,161	1,759	0,582	0,056
S-TZ-10	0,186	0,136	1,321	0,205	0,050

Tabel 9. BF-Co in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,109	0,141	1,018	0,200	0,047
S-TZ-5	0,071	0,125	1,003	0,177	0,029
S-TZ-10	0,065	0,119	0,574	0,117	0,032

Tabel 10. BF-Mn in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,135	0,191	0,966	0,056	0,074
S-TZ-5	0,124	0,166	0,832	0,053	0,045
S-TZ-10	0,094	0,150	0,313	0,047	0,039

Tabel 11. BF-Ni in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,878	0,256	2,693	0,396	0,540
S-TZ-5	0,547	0,219	2,008	0,338	0,529
S-TZ-10	0,509	0,180	2,188	0,306	0,454

Tabel 12. BF-Pb in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,279	0,258	0,890	0,144	0,083
S-TZ-5	0,219	0,198	0,770	0,110	0,048
S-TZ-10	0,159	0,160	0,538	0,104	0,049

Tabel 13. BF-Zn in diverse specii de plante cultivate pe amestecuri sol-zeolit.

Proba	spanac	grau	salata	floare	fasole
S-TZ-0	0,338	0,238	1,164	0,094	0,148
S-TZ-5	0,294	0,202	0,730	0,070	0,090
S-TZ-10	0,241	0,191	0,310	0,065	0,076

Avantajele inventiei sunt:

- materiale alternative autohtone pentru decontaminarea solurilor, ieftine si usor accesibile care fundamenteaza si promoveaza principiile dezvoltarii durabile si valorificarii superioare a resurselor nationale;
- procedeul este nepoluant, prietenos pentru mediul inconjurator;
- costurile implementarii sunt relativ scazute comparativ cu costul procedeelelor clasice si este adecvat pentru tratarea unor cantitati mari de sol;
- mentinerea umiditatii in sol pe timp de seceta/ aplicat pe solurile nisipoase contribuie la retinerea apei pe care o cedeaza treptat plantelor pe masura cresterii temperaturii, reducand efectele incalzirii climatice;
- imbunatatirea structurii, porozitatea si permeabilitatea solurilor;
- cresterea permeabilitatii solurilor argiloase, evitandu-se stagnarea apei/ are o capacitate mare de retinere a apei;
- contribuie la aprovizionarea plantelor cu elemente indispensabile proceselor de metabolism, prin elementele minerale continute;
- cresterea capacitatii de schimb cationic, contribuind la o mai buna aprovizionare a plantelor cu elemente nutritive;
- cresterea eficientei ingrasamintelor cu eliberarea lenta a elementelor minerale, in special a celor cu azot care se spala usor in profunzimea solului, reducand pericolul de poluare a apelor freactice;
- reducerea pierderilor de substante nutritive prin percolare (strabaterea solului impreuna cu apa).

Bibliografie

- Belviso C. Zeolite for potential toxic metal uptake from contaminated soil: A brief review, *Processes*, **2020**, 8, 820.
- Biswas B., Qi F., Biswas J.K., Wijayawardena A., Khan M.A.I., Naidu R., *The fate of chemical pollutants with soil properties and processes in the climate change paradigm - A review*, *Soil Systems*, **2018**, 2, 51.
- Briffa J., Sinagra E., Blundell R., *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*, Helyon, **2020**, 6, e04691.
- Eroglu N., Emekci M., Athanassiou C., *Applications of natural zeolites on agriculture and food production*, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2017**.
- Liu, L.; Li, W.; Song, W.; Guo, M. *Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability*, *Sci. Total Environ.* 2018, 633, 206.
- Maicanean A., Bedeleian H., Stanca M., *Zeoliti naturali, Caracterizare si aplicatii in protectia mediului*, **2008**, Editura Presa Universitara Clujeana, Cluj Napoca.
- Maraoka K., Chaikittisilp W., Tatsuya O., *Energy analysis of aluminosilicate zeolites with comprehensive ranges of framework topologies, chemical compositions, and aluminum distributions*, *The Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138, 6184-6193.
- Xu Y., Liang X., Xu Y., Qin X., Huang Q., Wang L., Sun Y., *Remediation of heavy metal-polluted agricultural soils using clay minerals: A review*, *Pedosphere*, **2017**, 27, 193-204.

REVENDICARE

1. Procedeu de obtinere a unui material pe baza de tuf zeolitic utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic **caracterizat prin aceea ca** materialul brut de tuf vulcanic pe baza de zeoliti extras din zacamant este supus dezintegrarii intr-un concasor, dupa care se usuca la temperaturi de 100-150 °C, se macina la dimensiuni ale particulelor <1 mm si se calcineaza la temperaturi de 150-250 °C, timp de 1,5-2,5 h, materialul astfel obtinut fiind un material cu caracteristici fizico-chimice si fizico-mecanice deosebite care poate fi utilizat cu succes in decontaminarea solurilor.
2. Material pe baza de tuf zeolitic utilizabil in decontaminarea solurilor prin imobilizarea metalelor cu potential toxic subordonat revendicarii 1 care **se caracterizeaza prin aceea ca** in amestec cu solul contaminat cu metalele cu potential toxic, determina o scadere a factorului de biodisponibilitate, exprimat ca raportul dintre concentratia de metal in radacina si concentratia de metal in sol, in cazul culturilor de (*Spinacia oleracea*), grau (*Poaceae*), salata verde (*Lactuca sativa*), floarea soarelui (*Helianthus annuus*) si fasole (*Phaseolus vulgaris*).