



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2023 00580**

(22) Data de depozit: **19.10.2023**

(41) Data publicării cererii:
28.02.2024 BOPI nr. **2/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETĂRI
PENTRU PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI, BD.MĂRĂȘTI
NR.61, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **SÎRBU CARMEN EUGENIA,
STR.PECETEI, NR.4A, BL.4, SC.1, AP.26,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CIOROIANU TRAIAN MIHAI,
BD.NICOLAE TITULESCU NR.106, BL.23,
SC.1, ET.3, AP.16, CRAIOVA, DJ, RO;**
• **CALCIU IRINA-CARMEN,
BD.IULIU MANIU NR.55, BL.117, SC.G,
ET.1, AP.260, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **SOLUȚIE DE ACIZI ORGANICI PENTRU SOLUBILIZAREA
FOSFATULUI DIN ROCĂ FOSFATICĂ UTILIZATĂ
CA FERTILIZANT ÎN AGRICULTURĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o soluție de acizi organici utilizată pentru solubilizarea fosforului din roca fosfatică, aplicată ca fertilizant în agricultură și la o metodă de aplicare a acesteia. Soluția conform invenției are următoarea compoziție: 0,04...0,125 moli acid citric, 0,04...0,1 moli acid tartric, 0,07...0,08 moli acid succinic, 0,03...0,08 moli acid acetic, 0,06...0,11 moli sare disodică a acidului etilendiaminoacetic și 0,045...0,075 moli acid malic, având un pH = 4,05...4,25, cu o masă moleculară ponderală cuprinsă între 145...180 g cu un număr ponderal de 2...2,5 grupări carboxilice și capa-

citarea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică de 1,5...3,8 mg P₂O₅/ml soluție de acizi organici. Metoda de aplicare conform invenției constă în administrarea prin picurare a soluției de acizi organici în doză cuprinsă între 500...1000 dm³/1000m² sol ca soluție cu concentrația cuprinsă între 2...6%, sau prin încorporare în sol în doză de 1000...1500 dm³/10000 m² sol ca soluție cu concentrația cuprinsă între 10...25%.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2023 00 520
Data depozit 19-10-2023

RO 137965 A0

6

Soluție de acizi organici pentru solubilizarea fosfatului din roca fosfatică utilizată ca fertilizant în agricultură

Prezentarea invenției

Invenția se referă la o soluție de acizi organici cu proprietatea de a solubiliza fosforul din roca fosfatică, aplicată ca fertilizant prin încorporare în sol, precum și a resurselor de fosfor aplicat cu îngrășămintele fosfatice. În plus, această soluție optimizează nutriția plantelor, favorizează solubilizarea, absorbția și asimilarea ionului fosfat de către sistemul radicular al plantelor, stimulează dezvoltarea vegetativă radiculară și extraradiculară, asigură optimizarea utilizării fosforului din sol și previne carențele nutriționale datorate lipsei de fosfor. Invenția se referă, de asemenea, la procedeul de obținere a acestei soluții solubilizatoare și la metodele de aplicare a acesteia.

Dintre elementele nutritive importante, fosforul (P) ocupă poziția a doua în volumul de aplicare a îngrășămintelor din lume, după azot (FAO, *faostat.fao.org*). Cu toate acestea, spre deosebire de îngrășămintele care conțin azot, care sunt derivate din azotul atmosferic prin fixare biologică sau industrială, îngrășămintele cu fosfat sunt obținute în principal din zăcămintele minerale neregenerabile, în principal fosfați. Datorită reactivității foarte mari, fosforul se fixează în sol. Doar 0,1% din totalul de fosfor din sol este disponibil pentru plante, ceea ce foarte adesea limitează creșterea și producția acestora. Aplicarea îngrășământului cu fosfor este inevitabilă pentru cultivarea intensivă modernă. Îngrășămintele fosfatice sunt produse din rocă de calitate superioară cu un conținut de peste 30% P_2O_5 , dar aceasta reprezintă o sursă finită și neregenerabilă cu o rezervă mondială de aproximativ 60.000 de milioane de tone.

Epuizarea rezervelor de rocă fosfatică, în principal din apatită $Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$, este îngrijorătoare și există un consens că utilizarea durabilă a fosforului este esențială pentru securitatea alimentară globală. În același timp, roca fosfatică este un mineral puțin solubil și, aplicat prin încorporare în sol, nu poate satisface cererea de fosfor a culturilor pe termen scurt din cauza eliberării lente a fosfatului. Din această cauză, cea mai mare parte din roca fosfatică extrasă este procesată în îngrășămintele fosfatice prin tratare cu acizi, în principal acid sulfuric și acid azotic. În același timp, roca fosfatică cu un conținut redus de fosfor, 20...23% P_2O_5 , nu este utilizată de industria de îngrășămintele fosfatice și este acceptată în special ca fertilizant în agricultura ecologică.

Invenție se referă la îmbunătățirea fertilizării terenurilor cultivate și, în special, la un procedeu care permite aplicarea rocii fosfatice pulverizate direct pe sol pentru fertilizare, cu o eliberare ulterioară de fosfor mult mai mare decât cea care ar putea fi asigurată din solubilizare datorită precipitațiilor sau irigațiilor.

Deoarece fosfatul solubil devine rapid insolubil în contact cu soluțiile din sol și este, de asemenea, imobilizat prin procese biochimice, fosfatul reprezintă un element nerecuperabil și de neînlocuit pentru nutriția plantelor și aplicații industriale. Prin urmare, este necesară transformarea fosfatului într-o formă care este solubilă în mod obișnuit în sol ca îngrășământ, fiind accesibil plantelor sub forma de „fosfor disponibil”. Practic, toți compușii de fosfor reprezintă un îngrășământ potențial util, iar în măsura în care nu sunt introduși în soluția solului pentru a fi accesibili plantelor, aceștia reprezintă o pierdere economică substanțială și risipa unei resurse naturale neregenerabile. Utilizarea preponderentă a rocii fosfatice este ca materie primă pentru fabricarea acidului fosforic și a superfosfatului. Superfosfatul este roca

fosfatică tratată prin diverse procese, care implică în principal acid sulfuric, pentru a crește procentul de fosfat disponibil. Este, de asemenea, cunoscută fabricarea superfosfatului triplu prin tratarea rocii fosfatice cu acid fosforic pentru a obține o concentrație și mai mare de fosfat disponibil.

Se cunosc o serie de procedee de obținere a acidului fosforic sau a îngrășămintelor fosfatice utilizând ca sursă de fosfor roca fosfatică. Obiectivul principal în industria îngrășămintelor fosfatice este transformarea rocii fosfatice într-o formă în care fosforul este disponibil pentru plante. Cea mai comună metodă de a-l pune la dispoziție plantelor este tratarea cu un acid mineral, cum ar fi acidul sulfuric, acidul fosforic, acidul clorhidric sau acidul azotic. Utilizarea acidului azotic sau clorhidric, totuși, este de utilitate limitată deoarece acești doi acizi produc amestecuri de acid fosforic și săruri de calciu solubile care nu sunt ușor separabile de acidul fosforic. Separarea sărilor de calciu solubile este importantă, deoarece amonizarea amestecurilor neseperate pentru a produce îngrășăminte de tip fosfat de amoniu are ca rezultat inversarea unei părți majore a fosfatului într-o formă insolubilă care nu este ușor disponibilă ca nutrienți pentru plante. În prezent, sunt utilizate două metode de procesare a fosfatului (din minereu care conține fosfat) pentru obținerea acidului fosforic, și anume: (a) procesul umed cu acid fosforic și (b) procesul de oxidare a acidului fosforic.

Se cunosc procesele de obținere a îngrășămintelor fosfatice prin atacul cu acidul sulfuric sau acidul azotic asupra rocii fosfatice, urmată de etapa de amonizare și, respectiv, adăugarea unei surse de potasiu. Se cunoasc și alte procese care asigură solubilizarea rocii fosfatice prin punerea în contact a acesteia cu acid sulfuros în prezența unui agent oxidant selectat din grupul constând din peroxid de hidrogen și ozon (U. S. Pat. 4,834,787), preparare a îngrășămintelor prin utilizarea sulfatului acid de amoniu poate fi format „in situ” prin reacția sulfatului de amoniu și acidului sulfuric, cu solubilizarea parțială a rocilor fosfatice sau a materialelor care conțin fosfat de orice origine (U. S. Pat. 4,568,374). În U. S. Pat. 4,390,509 este descris un procedeu pentru fabricarea acidului fosforic din roca fosfatică. Roca fosfatică este digerată sau acidulată cu o soluție acidă care conține acid oxalic pentru a produce acid fosforic și oxalat de calciu. De asemenea, se formează produse secundare utile și includ carbonat de calciu și oxalat de amoniu. Tehnologia de separare biologică este în prezent exploatată cu mult succes în industria minieră neferoasă pentru leșierea minereurilor de sulfură de cupru, aur și uraniu de calitate scăzută. Imobilizarea microbială a fosforului solubilizat este demonstrată de U.S.Pat. 3.980.557 și brevetul U.S.Pat. 4,220,527. U. S. Pat. 5,256,544 descrie un procedeu pentru solubilizarea fosfatului din minereu care conține fosfat prin tratare cu microorganisme, care cuprinde formarea unui amestec apos de minereu de fosfat, microorganisme operabile pentru solubilizarea fosfatului din minereul de fosfat și menținerea amestecului apos pentru o perioadă de timp. Microorganismele sunt selectate din grupul constând din bacteria *Pseudomonas cepacia* sau ciupercile *Aspergillus niger*, *Aspergillus phenicis*, *Penicillium herquei*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium lanoso-coeruleum*, *Penicillium sinnlicissum*, *Penicillium atramentosum*, *Penicillium roquefortii*, *Paecilomyces sp.*, *Acrmonium sp.*, *Verticillium sp.*, *Geomyces sp.*, *Chrysosporium sp.*, *Bacillus* și culturi mixte ale organismelor menționate. Unul dintre principalele mecanisme ale microorganismelor recunoscute ca responsabile pentru eliberarea formelor disponibile de fosfor în sol pentru plante este producerea

de acizi organici pentru solubilizarea compușilor fosfatici anorganici, insolubili, cum ar fi fosfații superiori de calciu, roca fosfatică și creșterea activității fosfatazei acide.

O gamă de acizi organici cu greutate moleculară mică au fost identificați în solul din jurul rizosferei plantelor (gluconic, formic, 2-cetogluconic, citric, oxalic, lactic, izovaleric, succinic, glicolic, piruvic, malic, fumaric, alfa-cetoglutamic). Solubilizarea compușilor cu fosfor de către acizi organici se realizează prin formarea de structuri complexe între acizi organici/anioni și ioni metalici de Fe, Al, Mg și Ca. Formarea complexului cu cationii din roca fosfatică depinde de numărul și poziția grupărilor funcționale carboxilice (-COOH) și hidroxilice (-OH) din acizii organici. Prin acest mecanism scade adsorbția ionului fosfat de către complexul argilo-humic din sol și crește cantitatea de fosfor asimilabil de către plante. Anionii organici chelatează cationii, precum Fe, Al, Ca, Mg eliberând astfel anioni care erau legați de aceștia. De asemenea, acizii organici acționează ca o sursă de carbon pentru microorganisme, influențând astfel populația microbiană a rizosferei și creșterea ulterioară a plantelor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea, din materii prime uzuale și cu o tehnologie simplă ce constă în procese de dizolvare, amestecare, omogenizare, a unei soluții de acizi organici solubilizatori ai fosforului din roca fosfatică sau a celui imobilizat în sol prin retrogradarea îngrășămintelor fosfatice și blocarea fosforului ca fosfați terciari de calciu, de fier și, respectiv, aluminiu în funcție de pH-ul solului. Necesitatea dezvoltării unor astfel de produse provine din lipsa actuală de pe piață. În prezent, nu există produse care să dispună de o matrice complexă capabilă să solubilizeze diferite surse de fosfor, fie că sunt prezente în mod natural în sol sau provin din fertilizanți. În plus, această tehnologie își propune să crească eficiența acestor surse și să reducă dozele de aplicare, având concomitent un impact redus asupra mediului.

Invenția se referă la o soluție de acizi organici cu proprietatea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică, caracterizată prin aceea că are în compoziție acizii organici: citric, tartric, succinic, acetic, malic, sare disodică a acidului etilendiaminoacetic, cu un pH = 4,05...4,25, cu o masă moleculară ponderală de 145...180 g, un număr ponderal de 2...2,5 grupări carboxilice și o capacitate de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică de 1,5...3,8 mg P₂O₅/ml soluție de acizi organici.

Metoda de aplicare, conform invenției, constă în aceea că soluția de acizi organici cu proprietăți de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică, se administrează prin picurare în doze de 500...1000 dm³/1000 m² sol, ca soluție de concentrație 2...6%, sau prin incorporare în sol în doză de 1000 ...1500 dm³/10000 m² sol, ca soluție de concentrație 10...25%.

Soluția de acizi organici solubilizanți obținută conform invenției, aplicată pe o rocă fosfatică cu 23% P₂O₅, în raport soluție:rocă de 150...200, timp de 4 ore, la o temperatură de 22...24°C și o concentrație de 2...25%, a solubilizat între 1,7...58,8% din fosforul conținut de rocă.

Se dau în continuare două exemple de realizare a îngrășământului conform invenției.

Exemplul 1: Pentru obținerea a 1000 cm³ de soluție de acizi organici solubilizatori se dizolvă în apă demineralizată 0,125 moli acid citric, 0,1 moli acid tartric, 0,07 moli acid succinic, 0,03 moli acid acetic, 0,06 moli sare disodică a acidului etilendiaminoacetic și 0,075 moli acid malic. Soluția obținută are 83,5 g acizi organici, se comportă ca un acid policarboxilic cu o masă moleculară ponderală de 180 g și un număr ponderal de 2,5 grupări carboxilice, are un pH de 4,05 și capacitatea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică de 3,8 mg P₂O₅/ml soluție.

Exemplul 2: Pentru obținerea a 1000 cm³ de soluție de acizi organici solubilizatori se dizolvă în apă demineralizată 0,04 moli acid citric, 0,04 moli acid tartric, 0,08 moli acid succinic, 0,08 moli acid acetic, 0,11 moli sare disodică a acidului etilendiaminoacetic și 0,045 moli acid malic. Soluția obținută are 41,5 g acizi organici, se comportă ca un acid policarboxilic cu o masă moleculară ponderală de 145 g și un număr ponderal de 2 grupări carboxilice, are un pH de 4,25 și capacitatea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică de 1,5 mg P₂O₅/ml soluție.

**Soluție de acizi organici pentru solubilizarea fosfatului din roca fosfatică
utilizată ca fertilizant în agricultură**

REVENDICĂRI

1. Soluție de acizi organici cu proprietatea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică, caracterizată prin aceea că are următoarea compoziție: 0,04 ... 0,125 moli acid citric, 0,04...0,1 moli acid tartric, 0,07...0,08 moli acid succinic, 0,03...0,08 moli acid acetic, 0,06...0,11 moli sare disodică a acidului etilendiaminoacetic și 0,045...0,075 moli acid malic, are un pH = 4,05...4,25, cu o masă moleculară ponderală de 145...180 g, un număr ponderal de 2...2,5 grupări carboxilice și capacitatea de solubilizare a fosforului din rocă fosfatică de 1,5...3,8 mg P₂O₅ / ml soluție de acizi organici.
2. Metoda de aplicare, caracterizată prin aceea că soluția de acizi organici cu proprietăți de solubilizare a fosforului din roca fosfatică, conform revendicării 1, se administrează prin picurare în doza de 500...1000 dm³/1000 m² sol, ca soluție de concentrație 2-6%, sau prin incorporare în sol în doza de 1000-1500 dm³/10.000 m² sol, ca soluție de concentrație 10...25%.