



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00688

(22) Data de depozit: 15/11/2023

(41) Data publicării cererii:  
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• FAZAKAS-RADULY ORSOLYA-CSILLA,  
SAT BODOC NR.250, COMUNA BODOC,  
CV, RO;

• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,  
BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DEȘLIU-AVRAM MĂLINA, STR.GĂRLENI  
NR.4, BL.C85, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR  
6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• FAZAKAS JOSEPH, STR.1 DECEMBRIE  
1918, BL.18, SC.C, ET.4, AP.12,  
SFÂNTUL-GHEORGHE, CV, RO;  
• FAZAKAS ROZALIA-ENIKO,  
STR.1DECEMBRIE 1918, BL.18, SC.C,  
ET.4, AP.12, SFÂNTUL-GHEORGHE, CV,  
RO

(54) CERAMICI POROASE CU EFECT DE CREȘTERE  
A BIODISPONIBILITĂȚII FOSFORULUI DIN SOL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de ceramici poroase, destinată aplicării acesteia ca ameliorator de sol, în scopul creșterii biodisponibilității rezervelor de fosfor din sol. Compoziția conform invenției este un amestec omogenizat, granulat, uscat la 115°C și calcinat la 870°C, constituit inițial din următoarele componente exprimate în procente în greutate: 30% diatomită, formată din frustulele ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu suprafața specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m<sup>2</sup>/g, 30% amestec de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + sol. SiO<sub>2</sub> în proporție de 1,5 : 1, constituit din soluție apoasă Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> cu conținut de substanță solidă 33% și dioxid de siliciu

coloidal, 20% nisip cuarțos cu conținut de minim 95% bioxid de siliciu și 20% bentonită care include cel puțin 70% montmorilonit, dioxidul de siliciu coloidal utilizat pentru obținerea soluției având o suprafață specifică BET cuprinsă între 129...155 m<sup>2</sup>/g, un conținut de SiO<sub>2</sub> de minim 39,50% și generând suspensii cu un pH = 5,5, iar soluția rezultată aplicată în cantități > 250 kg/ha determină sporuri de producție > 25% la tomate și o creștere a fosforului solubil din sol, măsurat după preluare în lizimetre de sucțiune, de cel puțin 20%, începând cu a doua lună de la administrare.

Revendicări: 3

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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2023 0688
Data depozit	15-11-2023

6

## CERAMICI POROASE CU EFECT DE CREȘTERE A BIODISPONIBILITĂȚII FOSFORULUI DIN SOL

Prezenta invenție se referă la o compoziție de ceramici poroase, destinată aplicării ca ameliorator de sol, în scopul creșterii biodisponibilității rezervelor de fosfor din sol.

Sunt cunoscute diferite tipuri de ceramici poroase destinate utilizării ca ameliorator de sol și/sau substrat de creștere pentru plante. Cererea de brevet US 20150299060 A1 descrie un ameliorator de sol care include particule de ceramici poroase ca material constituent, în care respectivele particule au o umiditate de min 5 % (volum), la o valoare a potențialului matric al solurilor, pF, care se încadrează într-un interval de cel mult 2,7, în întreg volumul de particule din sol. Particulele de ceramică poroasă au un raport de min. 15% reținere de apă, și o conductivitate hidraulică în stare saturată de 0,1 cm/s sau mai mare, și sunt destinate menținerii echilibrului apei în sol și asigurării unui grad de aerare și afânare optim în soluri. Particulele de ceramică sunt obținute din argile, nămol organic și pământ de diatomee.

Brevetul RO 131925 B1 prezintă o compoziție de ceramici poroase cu efect biostimulant pentru plante, destinată aplicării ca ameliorator de sol. Compoziția este constituită din: diatomită 40%,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  -30%, dioxid de siliciu coloidal – 25% și 5% substrat epuizat de ciuperci *Pleurotus* cultivate pe paie de grâu. Compoziția protejată prin brevetul RO 131925 B1 eliberează constant concentrații foarte reduse de siliciu în soluția solului, care fiind sub limita de 1 mM sunt preluate de rădăcinile plantelor, determinând, atunci când sunt aplicate în doze echivalente cu 0,2-0,5 kg/m<sup>2</sup>, amorsarea echilibrată a răspunsului de apărare din plantele de grâu și creșterea cu peste 50% a nivelului de compuși biologic activi din plantele de *Passiflora incarnata* și *Momordica charantia*.

Cererea de brevet JP 2012110883 A se referă la o compoziție de ameliorator de sol (activator) pe bază de ceramici poroase care conțin acizi humici, destinate utilizării ca agent detoxifiant, pentru absorbția și fixarea compușilor (potențial) toxici (metale grele, radionuclizi, reziduuri de pesticide) și pentru creșterea activității microorganismelor din sol. Brevetul SUA 8728460 B2 revendică o compoziție de ceramici poroase, destinată tratării gazonului, terenurilor degradate și solurilor agricole, în care sunt incluse microorganisme benefice plantelor, și care conține argile de tip smectită, perlită, vermiculită, argile de tip Fuller, pământ de diatomee, ca și macronutrienți, micronutrienți, hormoni ai plantelor, acizi humici.



Ceramicile poroase sunt cunoscute și ca ameliorator de sol cu caracteristici de eliberare controlată a nutrienților pentru plante (Fazakas et al. 2007, *Revista Română de Materiale*, 37:205-210), dar până în prezent nu s-au descris compoziții de astfel de ceramici poroase - amelioratori de sol, care să determine o creștere a biodisponibilității fosforului din sol. Rezervele limitate de fosfor din solurile agricole sunt o problemă majoră pentru sustenabilitatea sistemelor agricole pe o planetă interconectată (Barbieri et al. 2022. *Nature Sustainability*, 5(2), 114-122). Este necesară creșterea eficienței culturilor în utilizarea fosforului, utilizarea activatorilor de fosfor pentru biodisponibilizare rezervelor de fosfat greu solubil din sol (Zhu et al. 2018. *Science of the Total Environment*, 612, 522-537), recuperarea fosforului din lanțurile de valoare ale bioeconomiei (Carrarsi et al. 2018, *Journal of Cleaner Production*, 183, 87-101).

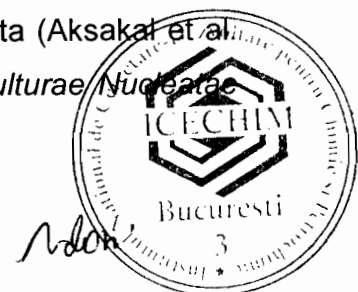
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a realiza o compoziție de ceramici poroase, de formă granulară, ușor de aplicat pe sol, și care acționează ca un activator de fosfor, crescând biodisponibilitatea rezervelor de fosfat greu solubil din sol.

Compoziția, conform invenției, este constituită dintr-un amestec omogenizat, granulat, uscat la 115°C și calcinat la 870°C, constituit inițial din 30% diatomită, formată din frustulele ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m<sup>2</sup> per gram, 30% amestec de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + sol SiO<sub>2</sub> (1,5:1), constituit din soluție apoasă Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> cu conținut de substanță solidă 33% și dioxid de siliciu coloidal, 20% nisip cuarțos care conține min. 95% bioxid de siliciu și 20% bentonită care include cel puțin 70% montmorilonit, procentele fiind procente de masă.

Dioxidul de siliciu coloidal utilizat pentru obținerea soluției are o suprafață specifică BET cuprinsă între 129 și 155 m<sup>2</sup>/g, un conținut de bioxid de siliciu de min. 39,50 % și generează suspensii cu un pH de 5,5.

Compoziția, aplicată la sol în cantități de cel puțin 250 de kg la ha, determină sporuri de producție de peste 25% la tomate și o creștere a fosforului solubil din sol, măsurat după preluare în lizimetre de sucțiune, de cel puțin 20%, începând din a doua lună de la administrare.

Printre materialele care acționează ca activatori ai fosforului din sol, respectiv agenți care cresc mobilitatea și biodisponibilitatea speciilor de fosfat specifice (Zhu et al. 2018. *Science of the Total Environment*, 612, 522-537), sunt incluse și diatomita (Aksakal et al. 2012, *Catena*, 88, 1-5) și bentonita (Xiuzhen și Liyan, 2004, *Acta Agriculturae Nucleare*



*Sinica*, 18, 59-62). Până în prezent nu au fost revendicate compoziții care să determine creșterea biodisponibilității fosforului din sol prin folosirea combinată a diatomitei și a bentonitei.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- ✓ Crește mobilitatea fosfatului din sol datorită acțiunii combinate a diatomitei și a bentonitei;
- ✓ Se aplică sub formă granulară, în cantități relativ mici, care se omogenizează rapid cu solul, fără separare ulterioară;
- ✓ Ameliorează gradul de afânare și aerare din sol, datorită porozității ridicate.

În continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a o limita.

*Exemplul 1.* Se omogenizează într-un amestecător de pulberi cu brațe sigma 300 grame de diatomită, 200 grame nisip și 200 grame bentonită. Se diluează cu 300 ml apă amestecul lichid  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + sol  $\text{SiO}_2$ . Amestecul solid omogenizat se încarcă într-un granulator cu taler, care efectuează mișcări de rotație. Soluția apoasă  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + sol  $\text{SiO}_2$  se pulverizează în mod continuu în granulator. Sub efectul umectării materialul începe să se granuleze. Instalația de granulare se oprește, când granulele ajung la 3 – 8 mm. Materialul astfel granulat se usucă la 115°C, apoi se calcinează la 870°C. Se obțin granule ceramice de culoare de la alb-bej la alb-cenușiu, în funcție de culoarea bentonitei folosite. Densitatea variază între 1200 și 1250 kg/m<sup>3</sup>, iar porozitatea este de cel puțin 60%.

Diatomita utilizată în compoziția de mai sus este diatomită formată din frustulele ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m<sup>2</sup> per gram.

Nisipul cuarțos conține min. 95% bioxid de siliciu, iar bentonita include cel puțin 70% montmorilonit – aluminosilicat hidratat de sodiu, calciu, și magneziu,  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Amestecul de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  + sol  $\text{SiO}_2$  (1,5:1) este constituit din soluție apoasă  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  cu conținut de substanță solidă 33 -35% și dioxid de siliciu coloidal, obținut prin adăugare treptată în porțiuni mici și amestecare continuă. Dioxidul de siliciu coloidal utilizat pentru obținerea soluției are o suprafață specifică BET cuprinsă între 129 și 155 m<sup>2</sup>/g, un conținut de bioxid de siliciu de min. 39,50 % și generează suspensii cu un pH de 5,5.

*Exemplul 2.* S-a realizat un experiment de testare a granulelor obținute conform Exemplu 1, pe plante de tomate (*Lycopersicon esculentum* cv. Bilbo F1), cultivate pe un sol cernoziomid bine aprovizionat cu fosfor – conținut de fosfor total 0,064%, la Ozun, Iași.



marginea depresiunii Braşovului, 45°48'3"N, 25°50'54"E. Cultura a fost înfiinţată prin plantarea de răsaduri, pe teren arat şi grăpat, şi fertilizat cu un îngrăşământ complex cu microelemente NPK 12:06:24, în doză echivalentă de 400 kg la hectar. Cultura a fost irigată printr-un sistem de irigare prin picurare şi întreţinută conform recomandărilor tehnologiilor de cultură specifice pentru tomate în câmp. Au fost realizate 3 variante experimentale, fiecare în câte 4 repetiţii, martor şi variante experimentale tratate cu echivalent 250 kg/ha şi 500 kg/ha granule ceramice realizate conform Exempletu 1.

În fiecare repetiţie a fost introdus un lizimetru de sucţiune (HI83900, Hanna Instrument, Baci, Romania). Au fost prelevate la fiecare două săptămâni probe din soluţia solului, în care s-a determinat conţinutul total de fosfor prin ICP-OES (Rowland şi Haygarth, 1997, *Journal of Environmental Quality*, 26: 410-415).

Rezultatele obţinute în ceea ce priveşte nivelul producţiilor sunt prezentate în tabelul 1. Sporurile de producţie sunt semnificative, de peste 45% în cazul dozei de 250 kg/ha.

Tabelul 1. Efectele biostimulantului pentru plante granule de tip D2 asupra producţiei de tomate (cv. Bilbo F1, Ozun)

Varianta experimentală	Prod. medie (kg/plantă)	Diferenţa (kg/plantă)	Spor de producţie (kg/ha)		
			kg/plantă	%	Semn.
Martor netratat	2,85	-	-	100	-
Granule ceramice conform Exempletu 1, echiv. 250 kg/ha	4,18	1,33	1,33	146,67%	**
Granule ceramice conform Exempletu 1, echiv. 500 kg/ha	4,49	1,64	1,64	157,54%	***

DL 5% - 0,82 kg/plantă, DL 1% - 1,25 kg/plantă, DL 0,1% - 1,42 kg/ha

Începând din a doua lună, creşterile de fosfat din soluţia solului prelevată de lizimetrul de sucţiune a fost de peste 27% în cazul dozei de 250 kg/ha şi de peste 32% în cazul dozei de 500 kg/ha.

*Exempletu 3.* S-a lucrat ca în Exempletu 2, cu diferenţa s-a folosit un sol faeozionic mai puţin bine aprovizionat cu fosfor – conţinut de fosfor total 0,042%, la Valea Stânei, câmpia Mostiştei, 44°15'4"N 26°36'58". S-a aplicat doar doza de 250 kg/ha. Sporurile de producţie au fost de peste 33% la tomate, iar o creşterea fosforului solubil din sol, măsurat după preluare în lizimetre de sucţiune, a fost de cel puţin 24%, începând din a doua lună de la administrare.



## Revendicări

1. Compoziție conform invenției, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un amestec omogenizat, granulat, uscat la 115°C și calcinat la 870°C, constituit inițial din 30% diatomită, formată din frustule ale diatomeelor de apă dulce din genurile *Aulacoseira* și *Actinocyclus*, cu o suprafață specifică BET (Brunauer, Emmett, Teller) de cel puțin 25 m<sup>2</sup> per gram, 30% amestec de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + sol SiO<sub>2</sub> (1,5:1), constituit din soluție apoasă Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> cu conținut de substanță solidă 33% și dioxid de siliciu coloidal, 20% nisip cuarțos care conține min. 95% bioxid de siliciu și 20% bentonită care include cel puțin 70% montmorilonit, procente fiind procente de masă.

2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** dioxidul de siliciu coloidal utilizat pentru obținerea soluției are o suprafață specifică BET cuprinsă între 129 și 155 m<sup>2</sup>/g, un conținut de bioxid de siliciu de min. 39,50 % și generează suspensii cu un pH de 5,5.

3. Compoziție conform invenției, **caracterizată prin aceea că**, atunci când este aplicată la sol în cantități echivalente cel puțin 250 kg la ha, determină sporuri de producție de peste 25% la tomate și o creștere a fosforului solubil din sol, măsurat după preluare în lizimetre de sucțiune, de cel puțin 20%, începând din a doua lună de la administrare.

