



MD 3914 F1 2009.05.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3914** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *C05D 9/02* (2006.01)
C05F 5/00 (2006.01)
C05G 5/00 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
C05D 3/02 (2006.01)
C12F 3/00 (2006.01)
A01B 79/02 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2008 0128 (22) Data depozit: 2008.05.14	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.05.31, BOPI nr. 5/2009
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; GAINA Boris, MD; COVALIOVA Olga, MD; CIOBANU Vitalii, MD; TOMA Simion, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de obținere a microîngrășămintelor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la agricultură, în special la un
procedeu de obținere a microîngrășămintelor cu
acțiune îndelungată.

Procedeul de obținere a microîngrășămintelor
include sedimentarea stoichiometrică a microele-
mentelor de Cu, Zn, Mn, Mo și Co cu un agent de
sedimentare cu obținerea unei suspensii apoase de
5...25% hidroxoferocianoferați cu formula generală
 $\text{Me}(\text{OH})_n\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_{n-1}$, unde Me – Cu, Zn,
Mn, Mo și Co, totodată în calitate de agent de
sedimentare se utilizează ferocianoferații hidro-

2
5 solubili obținuți din precipitatele de cleire de la
vinificație prin alcalinizarea preliminară din ele a
complexului ferocianuric în mediu apos cu o solu-
ție de var de 3...5% sau de hidroxid de sodiu, sepa-
rarea prin electroflotare a sedimentelor mecanice,
iar suspensia formată se neutralizează până la pH
10 = 7...8.

Revendicări: 1

MD 3914 F1 2009.05.31

3

Descriere:

Invenția se referă la agricultura, în special la un procedeu de obținere a microîngrășămintelor cu acțiune îndelungată.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a microîngrășămintelor pe baza nanomaterialelor, ce conțin în calitate de microelemente compuși ai cuprului, zincului și magneziului, molibdenului și cobaltului prin depunerea acestora din soluție în formă de compuși greu dizolvabili [1]. Aceste microîngrășăminte se depun pe toată plantația prelucrată și satisfac necesitățile de microelemente ale plantelor o perioadă lungă de timp datorită suprafeței dezvoltate a particulelor. Însă condițiile de obținere a acestor materiale sunt costisitoare, ceea ce limitează posibilitățile de utilizare a lor. În afară de aceasta, obținerea
10 microîngrășămintelor pe bază de nanomateriale nu este suficient de eficientă, deoarece se efectuează pe componente aparte, ceea ce complică procesul de utilizare a lor în aplicarea complexă a microîngrășămintelor.

Este cunoscut procedeu de obținere a microîngrășămintelor pentru creșterea și dezvoltarea plantelor, ce conțin în calitate de microelemente compuși ai cuprului, zincului, magneziului, cobaltului și molibdenului, utilizându-i în formă de compuși insolubili - deșeuri de producție [2]. În sol se introduc
15 deșeuri de la uzinele topitoare de cupru cu conținut de zinc; deșeuri de la producerea lămpilor cu conținut de molibden; deșeuri de la uzinele de producere a lămpilor cu conținut de magneziu; cenuși de pirită cu conținut de cupru, fier și cobalt. Plantele utilizează deșeurile greu solubile treptat, acestea acționează o perioadă lungă și sunt introduse în sol o dată la 4...5 ani. Însă doza necesară pentru
20 introducerea în sol depinde foarte mult de sursa de obținere a deșeurilor și de conținutul microelementului necesar în ea, precum și de tipul plantelor care vor fi crescute pe aceste suprafețe. Mai mult, întreprinderile la care pot fi obținute astfel de deșeuri sunt amplasate departe una de alta și de locul întrebuințării microîngrășămintelor, iar conținutul în ele a microelementelor este redus, de aceea cheltuielile de transport se vor referi și la substanțele inutile, care vor impurifica solul.

25 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea eficacității microîngrășămintelor și ieftinirea producerii lor prin utilizarea deșeurilor de producție.

Procedeu de obținere a microîngrășămintelor include sedimentarea stoichiometrică a microelementelor de Cu, Zn, Mn, Mo și Co cu un agent de sedimentare cu obținerea unei suspensii apoase de 5...25% hidroferocianoferați cu formula generală $\text{Me}(\text{OH})_n[\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]]_{n-1}$, unde Me – Cu, Zn, Mn, Mo și Co. Totodată în calitate de agent de sedimentare se utilizează ferocianoferații
30 hidrosolubili obținuți din precipitatele de cleire de la vinificație prin alcalinizarea preliminară din ele a complexului ferocianuric în mediu apos cu o soluție de var de 3...5% sau de hidroxid de sodiu, separarea prin electroflotare a sedimentelor mecanice, iar suspensia formată se neutralizează până la pH = 7...8.

35 Rezultatul invenției este condiționat de faptul că complexii hidroferocianoferați cu conținut de Cu, Zn, Mg se obțin sub formă de nanoparticule și în timp, fiind introduși în sol, sub influența microorganismelor, în special a urobacteriilor, sunt supuși hidrolizei și distrugerii complete datorită proceselor biochimice. Ca rezultat, elementele biologice active ale metalelor în cantități mici trec în forme ușor asimilabile de plante, facilitând astfel creșterea recoltelor, îmbunătățirea calității plantelor și
40 concomitent preîntâmpină îmbolnăvirea plantelor. Datorită faptului că complexii acestor microelemente sunt greu dizolvabili, ele nu se spală din sol cu precipitațiile și apele subterane, ci asigură condiții de autoreglare a proceselor de distrugere microbiologică și hidrolitică a lor pentru o acțiune de durată și uniformă în calitate de microîngrășăminte, asigurând cantitatea necesară plantelor pentru 4...5 ani. În general, utilizarea deșeurilor pentru obținerea acestor microîngrășăminte permite
45 producerea unor îngrășăminte ieftine și rentabile, totodată, se asigură protecția mediului ambiant, preîntâmpinând aruncarea unică sau accidentală a acestor deșeuri.

Deșeurile cleioase de la vinificație se obțin ca rezultat al limpezirii vinurilor prin sedimentarea drojdiilor cu introducerea în cantități mici a sorbentului natural - bentonita, a gelatinei sau a cleiului de pește în calitate de flocculant, cumulând totodată operația de demetalizare prin prelucrarea materiei
50 prime vinicole cu hexacianoferrat de potasiu (cu ferocianură de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$). Ca rezultat, se formează albastrul de Berlin, care se găsește în sedimentul de drojdie, bentonită și alte componente, care se precipită în formă de fază solidă.

Procedeu de obținere a microîngrășămintelor propus se efectuează astfel. Alcalinizarea complexului ferocianuric (albastru de Berlin) din sedimentele cleioase de la vinificație se efectuează sub acțiunea soluției apoase de 3...5% de var sau hidroxid de sodiu cu obținerea albastrului de Berlin
55 solubil: $2\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2 + 6\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$, sau analogic $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 + \text{Na}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NaFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] + 3\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$.

Epurarea soluției de fază solidă se efectuează prin electroflotare. Această operație se efectuează destul de rapid (timp de 2...5 min), iar produsul spumant poate fi supus suplimentar diluării cu apă
60 pentru spălarea garantată de ferocianuri. În componența produsului spumant pe lângă bentonită, drojdie

MD 3914 F1 2009.05.31

4

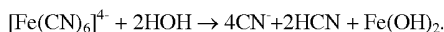
și alte substanțe insolubile, se mai conține și hidroxid de fier (III). Astfel, produsul spumant de la electroflotare practic nu conține componente toxice, face parte din clasa a IV-a de pericol ecologic și poate fi aruncat.

5 Soluția alcalină epurată obținută după electroflotare se analizează la cantitatea de fero (III)-hexacianoferat (II) de calciu sau sodiu pentru introducerea în ea a unei cantități stoichiometrice de săruri solubile de Cu, Zn, Mg, Mo și Co, astfel se formează complecși amestecați hidroxoferocianoferati conform formulei generale $\text{Me}(\text{OH})_n\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_{n-1}$, unde Me sunt elementele Cu, Zn, Mg, Mo și Co. Datorită valorilor mici ale derivatelor de solubilitate a compușilor acestor elemente, ele se sedimentează în mediul alcalin în formă de nanoparticule, care repede se
10 coagulează și se separă de faza lichidă la centrifugare în formă de gel. Soluția limpezită după separarea sedimentului poate fi reutilizată multiplu pentru alcalinizare, deoarece posedă proprietăți alcaline și majorează eficacitatea procesului din contul micșorării consumului de hidroxid de calciu sau sodiu. Sedimentul obținut se neutralizează până la $\text{pH}=7\ldots 8$, se păstrează în formă de suspensie apoasă de 5...25% și se diluează cu apă la introducerea în sol în calitate de microîngrășămintă.

15 La introducerea acestora în sol în cantitate de 5,0...20,0 kg/ha sub acțiunea microbiologică are loc distrugerea complexului ferocianuric amestecat al metalelor biologic active în urma cumulării proceselor hidrolitice, biochimice și de oxido-reducere, conducând în cele din urmă la formarea, pe de o parte, a substanțelor neutre, care nu impurifică solul și mediul, iar pe de altă parte - a unor importante elemente pentru creșterea plantelor.

20 În stratul superior al solului, pe lângă substanțele nutritive și humus, se mai conțin și microorganisme, printre care domină *Pseudomonas* și *Sphaerotilus*, precum și *Azotobacter*, sub influența cărora au loc procesele de amonificare și nitrificare. Un rol important în acest proces îl au urobacteriile, care asigură nitrificarea complexilor cianici, care fac parte din microîngrășămintele introduse și care asimilează azotul mineral.

25 Astfel, sub acțiunea microbiologică și a proprietăților reductonice ale fermenților, ce sunt produși de microorganisme, decurg o serie de procese redox concurente, care duc la hidroliza complexului ferocianuric după schema:



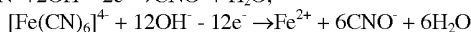
Compusul format: HCN, la acțiunea catalitică a componentelor minerale din sol, rapid trece în uree:



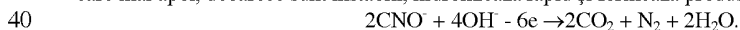
Transformarea ulterioară a ureei în sare de amoniu este legată de procesele biochimice din sol. Sub acțiunea enzimelor, principala fiind ureaza, secretată de urobacterii, ureea se amonifică și trece în carbonat de amoniu: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Acesta mai apoi hidrolizează și formează bicarbonatul de amoniu (NH_4HCO_3) și amoniac gazos ce
35 ulterior se nitrifică.

În același timp, sub acțiunea diferitelor bacterii mai decurge un alt proces concurent redox cu formarea ionilor cianati: $\text{CN}^- + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$,



care mai apoi, deoarece sunt instabili, hidrolizează rapid și formează produse netoxice gazoase:



Complecșii hidroxoferocianoferati cu conținut de Cu, Zn, Mg se obțin sub formă de nanoparticule și în timp, fiind introduși în sol, sub influența microorganismelor, în special a urobacteriilor, sunt supuși hidrolizei și distrugerii complete datorită proceselor biochimice. Ca rezultat, elementele biologic active ale metalelor în cantități mici trec în forme ușor asimilabile de plante, facilitând astfel creșterea
45 recoltelor, preîntâmpinând îmbolnăvirea plantelor.

Exemplu de realizare a invenției

Pentru obținerea microîngrășămintelor a fost pregătită o soluție de 10...20% de suspensie de deșeuri cleioase de la vinificație, ce conțin albastru de Berlin și a fost supusă alcalinizării preliminar în soluție de var sau hidroxid de sodiu pentru aducerea ferocianoferatilor în formă solubilă și ulterior separarea
50 prin electroflotare a sedimentelor mecanice. Apoi, soluția alcalină epurată a fost analizată în vederea conținutului de fero (III)-hexacianoferat (II) de calciu sau sodiu și a fost introdusă o cantitate calculată de săruri solubile de Cu, Zn, Mg, Mo, Co. Ca rezultat, s-a format un sediment vâscos de complecși hidroxoferocianoferati ai acestor metale conform formulei $\text{Me}(\text{OH})_n\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_{n-1}$.

Sedimentul obținut a fost spălat și pregătit în formă de suspensie vâscoasă de 5...25%. Această
55 suspensie a fost diluată cu apă și introdusă în sol pe plantația de vie de 0,1 ha în proporție de 10,0 kg/ha. Pentru comparație, concomitent a fost prelucrată o parcelă analogică conform celei mai apropiate soluții. A fost evaluată roada de pe aceste loturi și cantitatea de bobite atacate după culesul roadei. Datele pentru comparație sunt plasate în tabel.

60

MD 3914 F1 2009.05.31

5

Tabel

Nr. d/o	Condiții		Indicii roadei, pe ani		
			Primul an	Al doilea an	Al cincilea an
1	Roada medie specifică de struguri, t/ha	Conform condițiilor invenției	9,0	9,2	9,15
		Conform celei mai apropiate soluții	8,5	8,7	8,6
2	Cantitatea medie de bobite, atacate de mildiu, %	Conform condițiilor invenției	0,5...0,8	0,25...0,5	0,2...0,3
		Conform celei mai apropiate soluții	0,8...1,0	0,5...0,6	0,3...0,5

5 Cum arată datele din tabel, roada de struguri obținută la introducerea în sol a microîngrășămintelor s-a majorat în medie cu 6...7% comparativ cu cea mai apropiată soluție, iar cantitatea de bobite neatinse de boli - în medie de 1,4...1,45 ori, ceea ce demonstrează eficacitatea procedurii propus.

10

(57) Revendicări:

15 Procedeu de obținere a microîngrășămintelor care include sedimentarea stoichiometrică a micro-elementelor de Cu, Zn, Mn, Mo și Co cu un agent de sedimentare cu obținerea unei suspensii apoase de 5...25% hidroferocianoferați cu formula generală $Me(OH)_n\{Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]\}_{n-1}$, unde Me – Cu, Zn, Mn, Mo și Co, totodată în calitate de agent de sedimentare se utilizează ferocianoferații hidrosolubili obținuți din precipitatele de cleire de la vinificație prin alcalinizarea preliminară din ele a complexului ferocianuric în mediu apos cu o soluție de var de 3...5% sau de hidroxid de sodiu, separarea prin electroflotare a sedimentelor mecanice, iar suspensia formată se neutralizează până la pH = 7...8.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Шабанова И.В. и др. Наноматериалы в сельском хозяйстве: получение и применение. Научный журнал КубГАУ, №27(3), март 2007 года. Найдено из Интернет<URL: <http://www.ej.kubagro.ru/2007/03/pdf/16.pdf>>
2. Краткая химическая энциклопедия. Микроудобрения. Москва, Советская энциклопедия, 1964, с. 234-235

Şef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0128		
(22) Data depozit: 2008.05.14		
(51) : Int. Cl.: C05D 9/02 (2006.01) <i>C05F 5/00</i> (2006.01) <i>C05G 5/00</i> (2006.01) <i>C01C 3/12</i> (2006.01) <i>B09B 3/00</i> (2006.01) <i>C05D 3/02</i> (2006.01) <i>C12F 3/00</i> (2006.01) <i>A01B 79/02</i> (2006.01) Titlul : Procedeu de obținere a microîngrășămintelor (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : microîngrășămintă, metale nanocristaline, complexe mixte hidroxiferocianoferate		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. Int. Cl.: C05D 9/02 (2006.01) <i>C05F 5/00</i> (2006.01) <i>C05G 5/00</i> (2006.01) <i>C01C 3/12</i> (2006.01) <i>B09B 3/00</i> (2006.01) <i>C05D 3/02</i> (2006.01) <i>C12F 3/00</i> (2006.01) <i>A01B 79/02</i> (2006.01)		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”)MD 1993-2009; EA 1996-2009; SU-colecția BRTȘ		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	Краткая химическая энциклопедия. Микроудобрения. Москва, Советская энциклопедия, 1964, с. 234-235	
A	Шабанова И.В. и др. Наноматериалы в сельском хозяйстве: получение и применение. Научный журнал КубГАУ, №27(3), март 2007 года. Найдено из Интернет<URL:http://www.ej.kubagro.ru/2007/03/pdf/16.pdf>	
A	MD 3294 G2 2007.04.30	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției

E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2009.03.10
Examinatorul	Bazarenco Tatiana

ANEXĂ

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate in raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4