



**INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE  
PENTRU PEDOLOGIE, AGROCHIMIE SI PROTECTIA MEDIULUI -  
ICPA**

Bd. Marasti nr. 61, 011464 Bucuresti, ROMANIA  
Cont: RO72RZBR000006000671307 RAIFFEISEN BANK – AG. Dorobanti;  
Cont: RO30TREZ7015069xxx006353 – Trezoreria Sector 1 Bucuresti  
Cod fiscal nr.: RO18107639; Reg. Com.:J40/18719/2005  
Tel.: +40-21-3184349; 3184458, Tel/Fax: +40-21-3184348  
Web: <http://www.icpa.ro/LICCI> Web:<http://www.icpa.ro> E-mail:  
office@icpa.ro  
CP nr. 71 OFICIUL POSTAL 32



## **Raport stiintific si tehnic**

### **PROIECTUL**

***“Regenerarea fertilitatii solurilor si sporirea productiilor prin utilizarea  
unor noi ingrasaminte cu substante organice naturale”***

**Contract: 109 / 2012**

**Etapa I / 2012**

***„Identificarea si fundamentarea solutiilor tehnice si tehnologice in vederea elaborarii  
modelului tehnologic de obtinere a fertilizantilor organominerali si efectuarea testarilor  
agrochimice”***

**- Raport de etapa -**

***„Regenerarea fertilitatii solurilor si sporirea productiilor prin utilizarea unor noi  
ingrasaminte cu substante organice naturale”***

**Contract: 109 / 2012**

**Etapa I / 2012**

**„Identificarea si fundamentarea solutiilor tehnice si tehnologice in vederea elaborarii  
modelului tehnologic de obtinere a fertilizantilor organominerali si efectuarea testarilor  
agrochimice”**

Director Proiect:  
Dr. Cioroianu Traian Mihai

Responsabil Stiintific  
Dr. Carmen Sirbu  
Responsabil economic  
Ec. Vasilescu Evelina

Colectivul de lucru (in ordine alfabetica)

Anton Iulia  
Bilan Maria  
Bacioiu Mihail  
Calciu Irina Carmen  
Dumitrascu Monica  
Grigore Adriana  
Iancu Mariana  
Lazar Doina Rodica  
Marin Nicoleta  
Mihalache Daniela  
Matei Mirela Gabi  
Matei Sorin  
Oprica Ioana  
Popescu Georgeta  
Poienaru Stefan  
Rizea Nineta  
Soare Maria  
Tanase George  
Vlad Arina Mihaela  
Visoianu Gina

## REZUMATUL ETAPEI

Activitati desfasurate in cadrul Etapei I / 2012 de catre Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie si Protectia Mediului – ICPA Bucuresti, in calitate de Coordonator, si S.C. AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti, in calitate de Partener, conform Planului de realizare al proiectului “*HUMIFERT*”, contract nr. 109 / 2012, au vizat urmatoarele aspecte tehnice:

- ✓ Evaluarea rolului substantelor humice in fertilitatea solului si nutritia plantelor, produsele utilizate ca fertilizanti organominerali si amelioratori ai solului – analiza fertilizanti organominerali, a metodelor de fertilizare si a celor experimentale pentru determinarea eficientei fertilizantilor; stabilirea procedurilor si protocoalelor utilizate pentru realizarea obiectivelor proiectului si analiza rezultatelor etapei;
- ✓ Fundamentarea strategiei de obtinere, caracterizare fizico-chimica, identificarea solutiilor tehnologice pentru obtinerea ingrasamintele cu substante humice – analiza fertilizantilor organominerali cu substante humice, a caracteristicilor fizico-chimice, modul de aplicare si rezultate agrochimice;
- ✓ Identificarea variantelor de fertilizanti ce urmeaza a fi obtinuti experimental pentru realizarea determinarilor agrochimice - stabilirea compozitilor si solutiilor tehnologice de obtinere, a metode de caracterizare aplicate.
- ✓ Proiectarea modelului experimental pentru testarea ingrasamintelor in Casa de vegetatie si camp experimental - stabilirea variantelor de fertilizanti ce urmeaza a se obtine experimental pentru realizarea determinarilor agrochimice si a schemelor experimentale, a culturilor, a variantelor experimentale, a dozelor de aplicare a ingrasamintelor
- ✓ Identificarea tehnicilor si metodelor de analiza a macromoleculelor organice naturale din masa carbunoasa, a probelor de substante humice, fertilizanti, sol si material vegetal;
- ✓ Realizarea cercetarilor de laborator pentru formularea ingrasamintelor humice (cu sau fara adaos de saruri purtatoare de macro, mezo si microelemente) – realizarea a doua experimentari la faza de laborator si elaborarea schemei tehnologice si de operatii;
- ✓ Caracterizarea substantelor humice extrase experimental din masa carbunoasa, utilizate pentru obtinerea fertilizantilor – realizarea de analize chimice, fizico-chimice si instrumentale pe 2 mostrele de substante humice obtinute in procesul de extractie;
- ✓ Analiza rezultatelor si elaborarea raportului etapei – realizarea de intalniri intre parteneri pentru implementarea activitatilor proiectului, realizare pagina web, elaborare raport etapa.

Ingrasamintele organominerale, avand in compozitia lor polimeri organici naturali sau/si de sinteza asociati cu diferite saruri minerale, care pe langa furnizarea elementelor deficitare in nutritia plantelor au si calitati de ameliorare a unor insusiri ale solului, sunt produse relativ noi utilizate in practica agricola. Ele au fost create si dezvoltate, in special, ca urmare a necesitatii ameliorarii solurilor nisipoase, a celor luvice, degradate, precum si a altor soluri cu continut redus de humus, in conditiile dezvoltarii intensive a agriculturii, precum si pentru ameliorarea solurilor poluate cu produse organice sau metale grele.

Exista numeroase referinte in literatura recenta de specialitate privind efectele substantelor humice si fulvice, precum si a sarurilor acestora, extrase din diferite surse naturale (lignit, leonardit, carbuni inferiori oxidati, turbe, composturi, lignosulfonati, polizaharide s.a.) asupra cresterii si dezvoltarii plantelor precum si a modificarii prin aplicarea acestora a biodisponibilitatii elementelor nutritive din sol.

Cercetarile stiintifice au evidentiat efectele benefice ale acestor substante, in diverse domenii de activitate (medicina, tehnica, epurarea apelor, depoluarea mediului sau agricultura), datorate proprietatilor lor chimice si biochimice de exceptie (azot heterociclic, structuri chimice complexe cu functii hidrofobe si hidrofile, insusirile de chelatizare si de schimb cationic, etc.).

Dintre aceste efecte pot fi reamintite: cresterea accesibilitatii elementelor nutritive din sol si stimularea activitatii microbiologice, avand ca rezultat imbunatatirea regimului humusului din soluri, stimularea proceselor fiziologice din plante, imbunatatirea regimului aerohidric si a proprietatilor fizice, regenerarea fertilitatii solurilor degradate, reducerea necesitatilor de fertilizare cu macro si microelemente, cresterea rezistentei plantelor la seceta, si pe cale de consecinta, importante sporuri de productie la multe culturi vegetale

Diversificarea gamei de fertilizanti organo-minerali cu aplicare radiculara sau extraradiculara si tehnologiile noi introduse pentru realizarea unei agriculturi moderne, intensive si ecologice au condus la cresterea ponderii acestui tip de ingrasaminte in balanta substantelor utilizate pentru fertilizare la cca. 10 - 15%.

Activitatile de cercetare desfasurate in cadrul proiectului vizeaza extractia substantelor humice (acizii humici si fulvici) din materiale carbunoase indigene (lignit) si valorificarea acestora sub forma de ingrasaminte organo-minerale impreuna sau fara alte substante purtatoare de elemente fertilizante, testarea experimental a eficientei lor agronomice in Casa de vegetatie, campuri experimental, Reteaua Nationala de Testare a Ingrasamintelor noi si autorizarea acestora pentru utilizare in agricultura din Romania.

In cadrul etapei I / 2012 au fost realizate urmatoarele activitati:

- ✓ identificarea produselor organo-minerale utilizate ca fertilizanti si amelioratori ai solului, caracteristici fizico-chimice, tehnologii si doze de aplicare, cadrului tehnic de inspectie si certificare a acestora pentru utilizarea in agricultura (clasica si ecologica);
- ✓ stabilirea a patru formule de fertilizanti care sa cuprinda in matrice substante organice, humice si minerale;
- ✓ elaborarea metodologiei de extractie a substantelor humice din masa carbunoasa si caracterizarea acestora;
- ✓ selectarea si caracterizarea materiilor prime, masa carbunoasa;
- ✓ elaborarea metodologiilor de obtinere a fertilizantilor experimentali;
- ✓ elaborarea de procedurile de caracterizare a fertilizantilor si a materiilor prime;
- ✓ obtinerea mostrelor de fertilizanti in vederea testarii agrochimice a acestora si caracterizarea fizico-chimica a acestora;
- ✓ elaborarea metodologiilor de testarea agrochimica a fertilizantilor;
- ✓ infiintarea la S.C AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti a doua culturi, respectiv de grau si rapita, in vederea efectuării testarilor agrochimice in camp demonstrativ, analiza fizico-chimica si microbiologica a probelor de sol;
- ✓ Fertilizarea culturilor prin aplicarea celor patru fertilizanti lichizi complexi continand substante humice (obtinuti experimental), intretinerea si urmarirea dezvoltarii culturilor.

Avand in vedere faptul ca desfasurarea proiectului este strans legata de anul agricol, au fost pregatite si sunt in curs de implementare activitati ce vizeaza Etapa a II-a a proiectului, cu finalizare in anul 2013, respectiv - elaborarea, proiectarea si organizarea dispozitivului experimental de obtinere si caracterizare a fertilizantilor, precum si cercetari preliminare privind eficienta agrochimica a fertilizantilor experimentali cu macromolecule organice naturale, substante humice.

## RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

Folosirea cu rol de îngrășământ a substanțelor ce conțin compuși humici s-a dovedit a fi eficientă la o gama largă de culturi și aplicata pe diferite tipuri de sol. Tipurile și numărul de fertilizanți ce au în compoziție substanțe organice de origine vegetală, sunt foarte mari datorită variației surselor din care se pot obține. Gama de îngrășăminte ce conțin ca sursă de origine vegetală substanțe humice s-au dezvoltat foarte mult nu atât datorită surselor din care se pot obține, ci mai ales modului de extracție (separare) din acestea. Pe de altă parte, aceste extracte se pot folosi ca atare sau combinate cu alte substanțe organice și minerale, această posibilitate ducând la obținerea unei din cele mai mari clase de fertilizanți sunoscute sub denumirea de îngrășăminte *organo-minerale*.

Analiza documentatie tehnice efectuata in cadrul etapei a cuprins o parte din produsele din categoria „fertilizanti organo-minerali” inregistrati atat pe plan mondial, cat si in tarile membre Uniunii Europene, cu utilizare atat in agricultura clasica cat si cea ecologica (organica, biologica), inclusiv in Romania (cca. 700 de produse) cat si a inregistratilor existente in bazele de brevete privind compozitiile, tehnologii de obtinere, metode de aplicare si efecte agrochimice.

Analiza documentatiei existente si practica de pe piata de fertilizanti chimici releva faptul ca, in mod preponderent, se pune accent si se dezvolta productia de fertilizanti chimici cu structuri complexe care au in formule si compusi organici cu rol fitoregulator, din clasa:

- acizi humici si / sau fulvici;
- extracte din alge si / sau plante;
- hidrolizate proteice cu caracter chelatant obtinute prin hidroliza chimica, fizica sau enzimatica;
- structuri de microelemente chelatazate / complexate cu substante organice naturale sau de sinteza.

Numeroase cercetari, cu rezultate spectaculoase, au fost intreprinse in cadrul marilor corporatii producatoare de ingrasaminte pe baza de humati extrasi in special din carbuni brunii (ligniti) degradati prin oxidare naturala sau tehnologica, precum si din leonardit.

Fertilizantii organo-minerali existenti pe piata pot fi clasificati in functie de structura si raportul macronutrientilor in:

- fertilizanti cu azot, de tip N;
- fertilizanti cu azot si fosfor, de tip NP;
- fertilizanti cu azot si potasiu, de tip NK;
- fertilizanti cu fosfor si potasiu, de tip PK;
- fertilizanti cu azot, fosfor si potasiu, de tip NPK;
- mixturi de microelemente chelatazate / complexate.

In ultimii 10 ani diversificarea gamei de fertilizanti organo-minerali a cunoscut o crestere exploziva datorata noilor tehnologii de fertilizare utilizate in agricultura cat si cerintelor introdu-se prin legislatiile de protectie a mediului si de asigurare a unei agriculturi moderne, durabile.

Aceste produse si metode de fertilizare constituie si reprezinta tehnologii moderne cu efecte semnificative cantitativ, calitativ, cu impact pozitiv atat economic cat si asupra mediului, datorita:

- consumurilor reduse de substante nutritive, controlabil in etapele tehnologice;
- posibilitatea aplicarii selective a ingrasamantului si a fertilizarii in « varfurile de sarcina » cand consumul de nutrienti este mare, impreuna cu lucrarile agrotehnice si tratamentele fitosanitare;

- realizarea cu usurinta a unui raport dorit intre diferitele specii de ioni nutritivi in functie de cultura si faza de vegetatie, agrofond, fertilizari efectuate anterior, concomitent cu prevenirea si corectarea deficientele nutritionale existente;
- catalizarea reactiilor din sol accelerand transformarile chimice si microbiene la nivel radicular, favorizand cresterea cu 20 – 30% a exportului de nutrienti din rezerva asimilabila a solului (un grad ridicat de utilizare si valorificare a componentelor nutritive din sol);
- protectia culturilor de stres climatic in conditiile schimbarilor globale a factorilor de mediu si / sau tehnologic;
- reducerea poluarii in special cu nitrati si armonizarea practicilor agricole;
- reducerea suprafetelor cu terenuri degradate, poluate si ameliorarea caracteristicilor fizico – chimice ale solurilor.

### **Substantele humice si influenta lor asupra cresterii si dezvoltarii plantelor**

Exista numeroase studii care descriu relatiile pozitive intre continutul de substante humice din sol sau aplicat extraradicular si randamentul si calitatea productiei agricole, astfel:

- Metabolismul plantelor este imbunatatit datorita disponibilitatii ridicate a diverselor minerale prezente in moleculele humice. Atunci cand in sol sunt prezente substantele humice adecvate necesarul de ingrasamant NPK ce trebuie aplicat este redus. Aplicarea produselor humice lichide sau solide pe sol imbunatatesc spectaculos eficienta ingrasamintelor clasice si metabolismul plantelor. De asemenea, aplicarea foliara a amestecurilor de fertilizanti humici lichizi reduce necesarul dozelor de fertilizare.
- Absorbtiile acizilor humici si fulvici in seminte imbunatatesc germinatia si vigoarea rasadurilor, producand o respiratie mai intensa si divizarea celulelor. S-a constatat ca cel mai eficient mod de aplicare a solutiilor care contin acizi humici si fulvici este aplicarea acestora direct pe seminte sau in brazda.
- Acizii humici si fulvici stimuleaza cresterea si dezvoltarea radacinilor plantelor. In experimentele controlate in care au fost aplicati acesti acizi, s-a observat o crestere a radacinilor cu 20 – 50% comparativ cu radacinile plantelor netratate.
- Fertilizantii foliari care contin acizi humici si fulvici intensifica metabolismul plantei imediat dupa aplicare. Prin aceasta se intensifica fotosinteza in frunze iar zaharurile sintetizate sunt transportate rapid in radacina si eliberate in rizosfera acesteia. Aceste substante eliminate prin radacina asigura elementele nutritive microorganismelor din sol care traiesc pe suprafata acesteia. Microorganismele active sintetizeaza substantele necesare plantei in procesul de crestere.
- Acizii humici si fulvici au efect direct asupra membranei celulelor plantei. Astfel, moleculele de acid humic influenteaza permeabilitatea membranei celulare avand ca rezultat intensificarea transportului electronic si a schimbului de minerale necesare in procese metabolice specifice.
- Creste continutul de clorofila al frunzelor plantelor tratate cu acizi humici si/sau acizi fulvici. Metabolismul clorofilei este intensificat intr-o mai mare masura atunci cand in fertilizantii aplicati foliar se gasesc molecule mai mici de acid fulvic. Pe masura ce continutul de clorofila creste se intensifica si absorbtiile oxigenului ceea ce duce la imbunatatirea metabolismului plantei.
- Acizii humici si fulvici prezenti in celulele plantelor stimuleaza si astfel intensifica productia de ARN, esential pentru multe din procesele biologice care au loc in celulele plantelor, avand ca rezultat intensificarea sintezei enzimelor si un continut mai ridicat de proteine in planta.
- Substantele humice sporesc productia de adenosintrifosfat (ATP) in celulele plantei.
- Acizii humici si fulvici au rol de hormoni regulatori de crestere prin inhibarea enzimei indol acidacetic oxidaza.
- Compusii cu continut de carbon din substantele humice sunt o importanta sursa de energie si elemente minerale pentru organismele din sol care asigura activitatea microbiologica (alge, fermenti, bacterii, ciuperci, nematode, mycorrhizae, actinomycete, protozoare si animale mici).
- Humusul are rolul de a imbunatati capacitatea solului de a retine apa. Huminele, acizii humici si acizii fulvici prezenti in sol se leaga de moleculele de argila si formeaza complexi organici-argilosii stabili care retin o cantitate de apa de cca. 4 -7 ori greutatea lor. Aceasta apa retinuta in sol poate fi eliberata pentru radacinile plantelor in timpul perioadelor de seceta. In acelasi timp viteza de evaporare a apei si temperatura solului sunt stabilizate de catre substantele humice.
- Substantele humice tamponaza pH-ul solului si sunt componente cheie ai unei structuri friabile (necompacte) a solului, care permite patrunderea gazelor si infiltrarea apei.

### **Procedee utilizate pentru separarea chimica si / sau fizica**

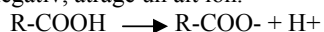
#### **a substantelor organice humico-fulvice**

Substantele humice sunt o grupare de compusi cu caracteristici comune (solubile in NH<sub>4</sub>OH sau NaOH, cu solutiile de HCl precipita) iar structura compusilor este complexa si eterogena.

Substantele humice contin, alaturi de fragmente mai mari sau mai mici de lignina, proteine si zaharuri, o serie de compusi hidroxilici, acizi policarboxilici aromatici, chinone, heterocicli cu N si O, aminoacizi. Unitatile structurale sunt legate intre ele prin diverse tipuri de legaturi: -O-, -NH-, -N=, -CH<sub>2</sub>-, -C-O-, -S-S-, si lanțuri de atomi de carbon de diferite lungimi.

Moleculile conțin câteva grupe reactive reprezentative:

- Gruparea carboxilică  $-\text{COOH}$ , caracteristică acizilor organici, prin ionizare ( $-\text{COO}^-$ ) particula se încarcă electronegativ, atrage un alt ion.



- Gruparea fenolică  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ , prin disociere se încarcă negativ ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$ ).

- Gruparea aminică  $-\text{NH}_2$ , poate accepta un proton devenind particula încărcată pozitiv ( $-\text{NH}_3^+$ ); poate reacționa cu gruparea carboxil formând legături peptidice, caracteristice lanțurilor de aminoacizi care formează protidele (Davidescu Velicica s.a., 2009).

Cantitatea și calitatea humusului influențează semnificativ procesele biochimice din sol, implicarea și randamentul nutritiv al florei și în consecință componenta biologică a fertilității solurilor. (Rusu M. s.a., 2005).

În figura 1 este prezentată structura unui fragment din molecula acidului humic (A).

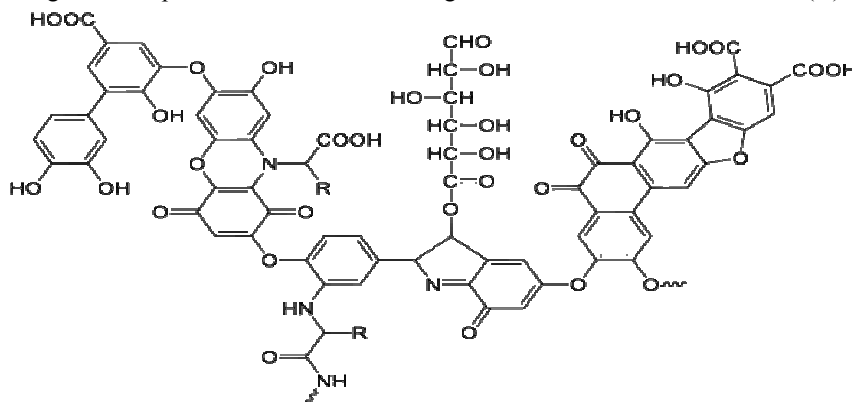


Figura 1. Secvență acid humic după F.J. Stevenson (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York

Raportul dintre acizii humici și fulvici, diferă funcție de foarte mulți factori, astfel încât s-a observat că în sere există o valoare mai mare a acestui raport (Bulgariu D. s.a., 2010).

Acizii humici sunt închiși la culoare, puternic polimerizați (greutate moleculară mai mare de 10.000) și cu o vechime de câteva sute de ani,

acizii fulvici sunt galben-bruni, slab polimerizați (g.m. mai mici de 1000) și cu o vechime de câțiva zeci de ani. (Ghinea Lucian s.a., 2007).

Aproximativ 80% din grupurile  $-\text{COOH}$  existente în acizii humici ocupa poziții care permit formarea de compuși cu inele ciclice (Berkowitz N., 2007).

Constanta de echilibru (cation-proton), în cazul acizilor humici cu anumiți cationi, ne indică faptul că tăria legăturii crește în ordinea:  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{VO}^{2+}$  (Tipping E., Hurley M. A., 1992).

Prin determinarea masei moleculare a acizilor humici, s-a observat că aceasta variază de materiile prime, concentrația lor, tehnologia folosită. Odata obținuți, acizii humici nu au o masă moleculară stabilă astfel încât în soluție valoarea acesteia variază foarte mult cu concentrația lor (Sutton R. s.a., 2005).

Trebuie remarcat faptul că în folosirea ca mijloc de fertilizare a compușilor humici (substanțelor organice), atât în agricultura clasică cât și ecologică reprezintă un mijloc de creștere a fertilității acestuia fără niciun efect secundar de alterare (Chiriac J. s.a., 2009).

Unii autori au găsit că acizii humici au trei „grupuri” legate între ele, A, B și C. Grupul A este constituit din carboxilații, liganzi ce leagă grupurile B și C dându-le acizilor humici forma helicoidală. De aceea, în studiul acestuia, s-a utilizat modelul helicoidal, model ce are la bază formula  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_{2015} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Dube A. s.a., 2001) iar nitro-humicii au formula  $\text{C}_{49}\text{H}_{44}\text{O}_{10}(-\text{COOH})_5(-\text{OH})_6(\text{CO})_4(-\text{NO}_2)_3(-\text{NOH})$  (Patent US 53114625/1963) ce poate avea caracter mutagenic spre deosebire de acizii humici ce nu prezintă o astfel de activitate (Sakai K., 1987).

Acizii humici au formula chimică medie  $\text{C}_{187}\text{H}_{186}\text{O}_{89}\text{N}_{9}\text{S}$  și sunt insolubili în mediu puternic acid ( $\text{pH} = 1$ ). Un raport H : C aproximativ egal indică un grad semnificativ al caracterului aromatic (de exemplu, prezența de inele de benzen în structură), în timp ce un nivel scăzut de oxigen pentru un raport O : C subunitar, indică mai puține grupe acide funcționale decât cele din acizii fulvici. (<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/276207/humic-acid>).

Acizii huminici, de culoare închisă, grad mare de polimerizare, formează săruri insolubile de Ca, Mg, Fe, Al dar solubile de Na, K,  $\text{NH}_4$  (acidul himatomelanin sau huminic brun este o varietate de tranziție spre acizii fulvici). Dat fiind că raportul C/N din acizii huminici este de 9-14, iar în acizii fulvici de numai 5-9, se consideră că acizii huminici sunt precursorii acizilor fulvici. Humina, de culoare închisă, insolubilă și stabilă, rezulta prin învechirea acidului huminic (Florea N. s.a., 2008).

Huminele sunt polimeri cu grad avansat de condensare și reprezintă fracțiunea stabilă a substanțelor humice din sol, au o culoare neagră și sunt insolubile în apă, acizi, soluții alcaline și alcooli. Ele formează cu argila complexe organo-minerale foarte stabile; legăturile lor cu silicații secundari pot fi distruse prin tratarea repetată a solului cu  $\text{HNO}_3$  2n și  $\text{NaOH}$  0,1 n. Substanțele humice rezultate în urma acestui tratament au un conținut mare de oxigen și hidrogen decât acizii huminici liberi: molecula lor fiind mai simplă, reacționează mai intens cu partea minerală a solului (Contoman F., 2007).

În funcție de tipul de sol, elementele chimice din compoziția acizilor huminici oscilează de la 52 la 62% pentru C, de la 31 la 33% pentru O, de la 2,8 la 6,6% din azotul total al solului. Acizii huminici posedă grupări funcționale oxidril fenolice ( $-\text{OH}$ ), carboxil ( $-\text{COOH}$ ), aminice ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), sulfonice ( $\text{HSO}_3-$ ), carbonil ( $=\text{C}=\text{O}$ ) și metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ). Molecula acizilor huminici este alcătuită din compuși aromatici și heterociclici cu sau fără azot, având 5 sau 6 atomi în inel. Masa moleculară este foarte mare (10.000-100.000), grupările carboxilice (3-4) și fenolice (5-6), care le imprimă caracterul acid, sunt dominante. Grupările carboxilice reacționează cu diferiți ioni formând săruri specifice,

numite humați. Studiile privind compoziția chimică a humaților au arătat că aceștia sunt compuși în principal din amestec de săruri ale radicalilor acizi găsiți în sol. Radicalii acizi sunt denumite colectiv "acizi humici". Structura exactă a acizilor humici este necunoscută. Cu toate acestea, acizi humici par a fi asociații de molecule care formează la pH scăzut agregate de fascicule de fibre alungite, structuri deschise și flexibile, perforate de goluri la un pH ridicat. Aceste goluri, de dimensiuni variabile, reprezintă capcane pentru particule organice sau anorganice aflate în zona „de reacție” (Patent US 0173016/2010).

Acizii fulvici formează combinații solubile în apă cu metalele alcaline și alcaline-terose. (Blaga Gh. s.a., 2005). În comparație cu acizii humici molecula acestora este relativ mică, în general sub 2000 - 9000 daltoni. Ei au compoziții și structuri variabile ce constau dintr-un amestec de lanțuri (catene) și inele (cicluri) de carbon, dar cu un conținut mai ridicat în compuși oxigenați decât în cazul acizilor humici.

În comparație cu EDTA (un agent de chelatare sintetic, utilizat frecvent de producătorii de îngrășăminte ce conțin și microelemente) acizii humici și fulvici sunt compatibili cu planta și netoxici.

Acizi fulvici, reprezintă una din cele două clase de polimeri organici naturali care pot fi extrase din humus găsite în sol, sedimente sau medii acvatice. Numele său provine din limba latină fulvus, indicând culoarea galben. Acest material organic este solubil în mediu acid puternic (pH = 1) și are o formulă chimică medie C135H182O95N5S2. Un raport H : C mai mare de 1 indică un caracter aromatic mai slab (de exemplu, inele benzenice mai puține în structura), în timp ce raportul O : C este mai mare de 0.5:1 indică un caracter mai acid decât în alte fracțiuni organice ale humusului (de exemplu, acid humic, alți polimeri acizi organici care pot fi extrase din humus). Structura sa este cel mai bine caracterizată ca o „adunare” de polimeri organici aromatici cu mai multe grupări carboxil (-COOH), care eliberează ioni de hidrogen. Este deosebit de reactiv cu metale, formând complecși puternici cu Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ceea ce conduce la creșterea solubilității lor în apele naturale (<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/221974/fulvic-acid>).

Acizii fulvici sunt alcătuiți din polimeri cu masă inferioară celor huminici (200-9000), au culoare galbenă, cu tentă mai deschisă sau mai închisă după tipul de sol, sunt solubili în apă și în acizi minerali. Analiza elementară arată că, spre deosebire de cei huminici, acizii fulvici conțin mai puțin C organic și mai mult H, variațiile fiind între următoarele limite: C=45-48 % ; O=43-48,5%; H= 5-6 % ; N= 1,5-3%. Sărurile lor cu Ca și Mg sunt solubile, ca și cele cu cationi monovalenți, iar complecșii formați cu hidroxizii de Fe și Al precipită la intervale foarte mici de pH, fiind prezenți în majoritatea solurilor, solubili și foarte mobili. În fracțiunea acizilor fulvici se afla 20-40% din totalul azotului din sol, tăria de legătură a azotului fiind mai slabă decât a acizilor huminici. Ei se găsesc în procent mare în soluri podzolice. Aciditatea totală a acizilor fulvici este mai ridicată (900-1400 me/100 g), comparativ cu cea a acizilor huminici (500-870 me/100 g). Valorile raportului C/N total sunt mai ridicate la acizii huminici (9-14) și mai scăzute la cei fulvici (5-9). Aceasta duce la concluzia că acizii huminici se formează înaintea celor fulvici, fiind precursorii acestora din urma (Lixandru Gh., 1990).

Acizii fulvici, de culoare gălbuie sau brun-gălbuie, au grad de polimerizare mic, formează săruri solubile și complecși organo-metalici (chelati) cu Fe și Al solubili (Rizea Nineta s.a., 2008).

În sol acizii fulvici se găsesc atât în stare liberă cât și în legături cu hidroxizii de fier și aluminiu sub formă de compuși organo-minerali de tip chelat (Păunescu C., 1976). Grupările ce conțin azot au o mare afinitate pentru unele elemente tranziționale, cum ar fi Cu și Ni cu care formează combinații complexe (Lixandru Gh., 1997). Datorită solubilității mari și reacției foarte puternic acide, acizii fulvici determină alterarea intensă a mineralelor din sol (Teșu C., 1993 citat de Contoman F., 2007).

În tabelele 1 și 2 sunt prezentate câteva date referitoare la stabilitate a complecșilor metal-acid humic și metal-acid fulvic funcție de pH și efectul pH - lui asupra absorbției metalelor pe acid humic.

Table 1

Valorile constantelor (exprimate ca log Ks) de stabilitate a complecșilor metal-acid humic și metal-acid fulvic, la diferite valori ale pH-ului din mediu (A. Kabata-Pendias și A.B. Mukherjee, 2007)

Cation	pH = 3		pH = 3,5	pH = 5		pH = 7
	Metal-AF	Metal-AH	Metal-AF	Metal-AF	Metal-AH	Metal-AH
Cu <sup>2+</sup>	3,3	6,8	5,8	4,0 - 8,7	8,7 - 12,0	12,3
Ni <sup>2+</sup>	3,2	5,4	5,5	4,0 - 4,2	6,10 - 7,6	9,6
Co <sup>2+</sup>	2,8	-	2,2	3,7 - 4,1	-	-
Pb <sup>2+</sup>	2,7	-	3,1	4,0 - 6,2	8,30	-
Zn <sup>2+</sup>	2,3	5,1	1,7	2,3 - 3,6	7,2	10,3
Mn <sup>2+</sup>	2,1	0	1,5	3,7 - 3,8	0	5,6
Cd <sup>2+</sup>	-	5,3	-	-	5,5 - 6,4	8,9
Fe <sup>2+</sup>	-	5,4	5,1	5,8	6,4	4,8
Ca <sup>2+</sup>	2,7	0	2,0	2,9 - 3,4	0	6,5
Mg <sup>2+</sup>	1,9	0	1,2	2,1 - 2,2	0	5,5
Fe <sup>3+</sup>	6,1	11,4	-	-	8,5	6,6

Efectul pH - lui asupra absorbției metalelor pe acid humic (A. Kabata-Pendias și A.B.

Metal	Procente raportat la concentrația inițială		
	pH = 2,4	pH = 3,7	PH = 5,8
Hg	99	98	98
Fe	81	96	100
Pb	19	80	96
Cu	12	59	97
Ni	5	6	61
Cr	0	70	100
Cd	0	7	77
Zn	0	8	64
Co	0	2	45
Mn	0	3	13

Pe baza proprietatilor fizico-chimice si comportarii substantelor humice in diferitii solventi utilizati conventional (solutii acide, alcaline sau alcoolici) o schema conventionala de separare a substantelor humice se poate reprezenta conform etapelor din figura 2.

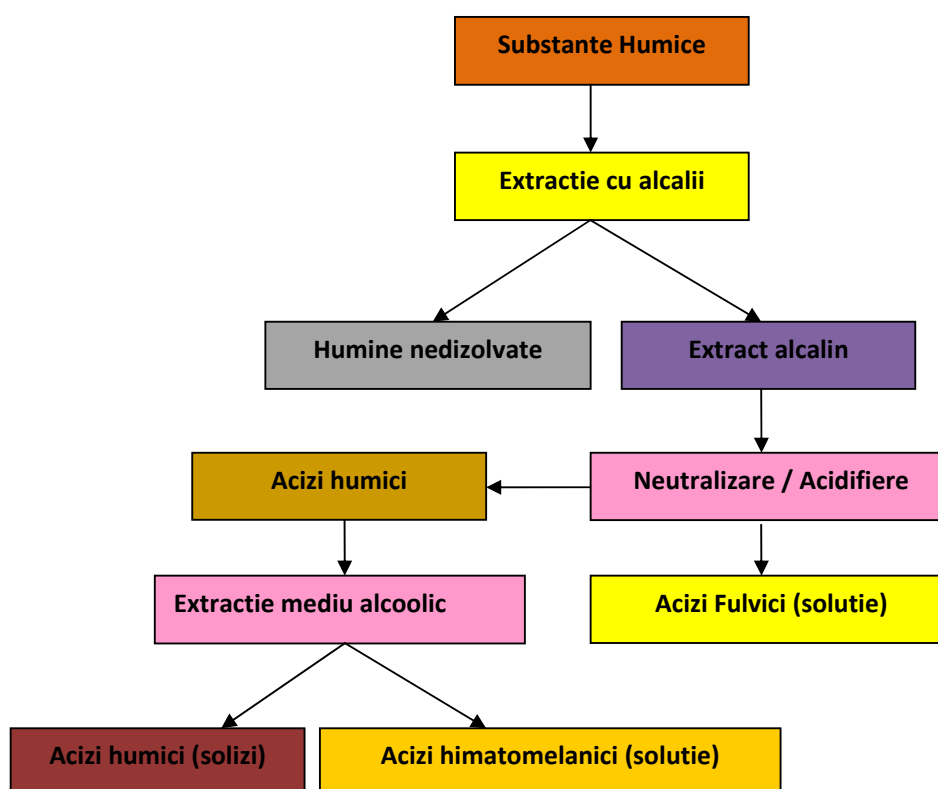


Figura 2. Schema conventionala de separare a substantelor humice

O serie de metode de extractie a substantelor humic din sol si mase carbunoase folosesc o solutie de hidroxid de sodiu, de potasiu sau ape amoniacale. Aceste metode sunt utilizate in mod curent si asigura rezultate comparabile.

In mod uzual se pot folosi ca extractanti urmatoarele substante chimice, tabelul 3.

Tabel 3.

Substante utilizate pentru extractia componentelor organice din sol sau mase carbunoase

Tipul materialului	Extractant	Materie organica extrasa
Materiale continand substante humice	NaOH, KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , sol. NH <sub>3</sub>	pana la 80 %
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , EDTA	pana la 30 %
	Chelatanti organici, acetilacetona, cupferron, hidroxichinoline	pana la 30 %
	Acid formic	pana la 55 %



In cazul utilizării soluțiilor puternic alcaline pentru extracția substanțelor humice pot să apară următoarele procese secundare:

- dizolvarea compusilor cu siliciu din matricea minerală și contaminarea fracțiilor organice separate;
- dizolvarea componentelor protoplasmice și structurale de la tesuturile organice mai proaspete și amestecarea cu materia humică;
- în medii alcaline și oxigenate are loc autooxidarea compusilor organici atât în timpul extracției cât și în perioada de separare;
- apariția reacțiilor de condensare, cum ar fi între aminoacizi și aldehide sau chinone.

În cazul extracției substanțelor humice cu soluții alcaline, gradul de recuperare al acizilor humici poate fi crescut prin pretratarea materialului cu un acid (HCl și / sau HF) pentru a elimina carbonații sau silicații, precum și cationii di- și trivalenti legați de partea organică.

În cazul extracției acizilor humici din mase carbunoase (frecvent lignit și mai puțin în cazul leonarditului) există procedee în care într-o primă etapă are loc o pre-oxidare în mediu alcalin (pH = 10,5 - 12), prin însoțirea de oxigen, la o temperatură de 50 - 150 °C și presiuni de 0,5 - 3 MPa. Procesul se poate aplica și în cazul folosirii soluțiilor concentrate de lignosulfonați sau lignina. Timpul de preoxidare poate fi redus prin folosirea peroxidului de oxigen și aer pentru oxidarea masei organice.

În general pentru obținerea acizilor humici și fulvici, precum și a sărurilor acestora cu ioni divalenti de fier, calciu, magneziu, zinc se utilizează ca alcalie hidroxidul de sodiu (reactant mai ieftin) iar pentru obținerea fertilizantilor în special alcaliile de potasiu sau amoniu.

Din studiul articolelor științifice referitoare la studiul substanțelor humice și fulvice publicate de echipe complexe, o parte semnificativă dintre acestea își raportează rezultatele prin compararea cu materiale de referință și standarde obținute și caracterizate de International Humic Substances Society (IHSS). IHSS înființată în Denver, Colorado, USA, în 1981 (<http://www.humicsubstances.org/>).

Societatea Internațională a Substanțelor Humice (IHSS), SUA, a dezvoltat o metodă proprie pentru extragerea de substanțe humice din mai multe tipuri de sol, metoda fiind aplicată în mai multe laboratoare de referință, în activitățile de cercetare privind structurile și proprietățile acestora. Procedeele utilizate asigură randamente relativ ridicate de extracție și poate fi folosit ca o metodă standard pentru comparații între și în cadrul laboratoarelor. O componentă importantă a acestei metode este utilizarea unei rășini adsorbante (tip XAD-8) în procesul de purificare, sau în lipsa acesteia, printr-un proces de dializă.

În condiții standard de extracție în laborator se pot separa diferite categorii de humus cunoscute sub denumirile de acizi humici, acizi fulvici și humine, care au solubilități și greutatea moleculară diferite (Rizea Nineta s.a, 2008).

Separarea componentelor humusului s-a făcut prin metode aproximative (Sven Oden; Weksman și colab.), folosind precipitarea cu soluții acide sau alcaline sau pe baza diferenței de solubilitate în solvenți organici. S-a ajuns astfel la separarea a trei grupe principale: acizii humici, acizii fulvici și huminele (Lixandru Gh., 1990).

În patentul US 0160111 /2008 care, deși nu prezintă un produs ce se folosește în agricultură, este interesant prin analiza datelor privind caracteristicile compoziționale ale substanțelor humice obținute prin tehnici avansate, dat fiind domeniul ce necesită o metodă de obținere și de caracterizare mult mai precisă și mai complexă. O parte însemnată a lucrării este dedicată caracterizării fizice și chimice a acizilor fulvici și humici precum și a materiei din care sunt extrași. Tehnica folosită pentru extragerea acizilor fulvici este cea clasică (extracție în mediu alcalin) însă separarea lor se face folosind o rășină având astfel un control asupra cantității și calității acestora.

În patentul WO 053339/ 2008, sunt prezentate noi structuri moleculare de substanțe organice cu mase variabile obținute prin "ruperea" moleculelor din lignit cu diverși agenți oxidanți ca peroxidul de hidrogen în mediu alcalin. În funcție de condițiile de reacție (concentrații reactanți, pH, temperatură, timp de reacție) se obțin molecule organice cu masa moleculară de sub 1000 Dalton. Aceste molecule au o reactivitate mai mare decât acizii humici și fulvici ce se pot extrage uzual din lignit printr-o acțiune chimică blândă.

Moleculele obținute au o reactivitate mărită față de acizii humici și fulvici, iar datorită numărului mare de grupări funcționale au o capacitate chelantă bună făcând posibilă aplicarea acestora cu succes împreună cu soluții de cupru, zinc, magneziu.

Una din ultimele invenții care se referă la o metodă de producere și caracterizare a sărurilor acizilor humici. Patentul US 7198805 B2 /2007, se referă la metode variate de obținere și caracterizare a moleculelor organice de origine vegetală încercându-se folosirea unor input-uri cât mai prietenoase pentru mediul înconjurător, scăzând astfel prețul pe produsul finit. Autorii acestui patent au realizat o tehnologie de obținere a acizilor humici ce se desfășoară în mai multe etape, în diferite condiții de temperatură și presiune, în prezența unui oxidant.

O serie de cercetări începute în anul 1994 (US 5302180/1994) prezintă efectele asimilării fierului din producții în care este legat de acizii humici, de un agent de chelatare convențional (Sequestrene 138 Fe) și de anionul sulfat, estimându-se și eficiența economică și calitatea produselor obținute. Experiențele efectuate au arătat că deși sporul de producție asigurat de humatul de fier este mai mic decât al sulfatului de fier, calitatea produselor este mai bună în cazul aplicării complexului organic realizat cu humatul de fier.

Astfel, cercetările (Patent US 0221314/2008) au fost canalizate spre estimarea calității produselor în funcție de caracteristicile specifice fiecărei culturi, precum și privind efectele aplicării îngrășămintelor și tehnicilor de fertilizare asupra mediului. În general, la aplicarea cationilor "prinși într-un mod natural de substanța organică" (acizi humici, fulvici) într-un proces de chelatare și / sau complexare, aceștia sunt mai ușor de „acceptați” (asimilați) de către plantă, iar reacția este rapidă și măsurabilă prin creșterea activității de fotosinteză. Efectul acestor compuși organo-minerali este remarcabil și în cazul aplicării radiculare, pe sol, respectiv, când soluția aplicată vine în contact cu rădăcina plantei (aplicare prin picurare).

Experimental, a fost obținut un compus al fierului (II) cu substanțe humice cu solubilitate în soluție de citrat pentru a fi utilizat în agricultură, a cărui compoziție a fost selectată astfel pentru a fi disponibilă plantelor atunci când este aplicată pe sol (Patent US 5354350/1994). Humații de fier obținuți prin diferite procedee, pentru a avea o putere nutritivă mai mare, se pot combina cu diferite surse ce conțin azot (amoniac, azotat de amoniu, uree) (Patent US 5302180/1994).

Patentul WO 2008/033443/2008 „Composition for increasing soil fertility” prezintă obținerea unor produse fertilizante care pot fi aplicate foliar și / sau pe sol în scopul de a-i crește fertilitatea și a preveni degradarea acestuia. Unul din rezultatele aplicării acestor fertilizanți este creșterea nivelului de siliciu în structura celulară a plantelor, indicator important în cazul culturilor de păioase. Această creștere a nivelului de siliciu determină creșterea ratei fotosintezei iar planta devine mai rezistentă la infecții și boli.

În patentul WO 97/49288/2007 „Method of treating a plant disease” este prezentată o compoziție fertilizantă pe bază de acid oxi-fulvic pentru combaterea carențelor nutriționale, tratarea preventivă a plantelor, dar și ca fertilizant.

Compoziții de micronutrienți lichide preparate prin combinarea acizilor fulvici extrase din minereu leonardite, un compus al unui cation și amoniac, îmbunătățesc absorbția de către plante prin aplicare atât în solul, cât și foliare. Mai mult decât atât, compozițiile sunt deosebit de stabile și adecvate pentru aplicarea prin intermediul sistemelor de irigare prin picurare (Patent US 4786307/1988).

Deși tratamentele chimice sunt cele mai folosite, se poate a se obține substanțe humice prin tratarea aerobă sau anaerobă a cărbunelui pentru a produce acizi humici, acizi grași volatili, alcoolii inferiori și / sau metan folosind un amestec de bacterii. Acest proces poate fi de asemenea folosit pentru a converti compuși aromatici, cum ar fi fenoli și derivați ai acestora, la metan și dioxid de carbon (Patent US 5854032 /1998).

Brevetele românești apărute ce au ca temă principală obținerea fertilizanților cu substanțe vegetale sunt în număr mic și se referă mai puțin la metoda de extracție a substanțelor humice. În brevetul 113979/1998 folosește ca sursă de substanță organică un catalizator uzat de acetat de zinc pe cărbune activ la care se adaugă alte elemente nutritive obținându-se astfel îngrășăminte complexe de tip N:P:K cu substanțe organice.

Un alt brevet (Brevet RO 122355/2009) de dată recentă este cel în care este descris un procedeu de obținere a îngrășămintelor simple și complexe organo-minerale din lignit iar în brevet RO 122356 /2009, procedeu de obținere a îngrășămintelor simple și complexe organo-minerale din combustibili solizi fosili cum sunt cărbunii brunii lemnoși.

În brevet RO 109643/2008, este prezentat procedeu în care șlamul cărbunos rezultata la spălarea cărbunelui superior este amestecat cu apa amoniacală iar produsul este folosit pe solurile agricole.

Prin folosirea ca sursa de substanțe organice turba și amestecarea acesteia cu un îngrășământ complex urmată de uscarea produsului se obține un îngrășământ solid descris în brevet RO 117691/ 2002).

După perioada 1970, atât mediul științific, cât și producătorii de îngrășăminte au continuat extinderea aplicațiilor leonarditului, dar și a lignitului, atât ca amendament, ca îngrășământ dar și ca sursă de acizi humici și fulvici, dezvoltând o gama complexă de produse cu aplicare atât radiculară cât și extraradiculară.

Utilizarea lignitului (leonarditului) așa cum rezultă din exploatare, doar prelucrat mecanic (macinat), nu asigură aceleași rezultate ca și humații alcalini aplicați ca fertilizanți. O explicație este aceea ca grupările funcționale (-OH, -COOH, -NH-, -NH<sub>2</sub> s.a.) din acizii humici și fulvici sunt blocate atât chimic cât și biologic prin formarea de compuși cu ionii de Fe, Ca, Mg, Al, Cu, Cd și alte metale.

## Procedee de separare chimică și / sau fizică a substanțelor humico-fulvice

În general, pentru obținerea acizilor humici și fulvici, precum și a sărurilor acestora cu ionii divalenti de fier, calciu, magneziu, zinc se utilizează ca alcalie hidroxidul de sodiu (reactant mai ieftin), iar pentru obținerea fertilizanților acesta este înlocuit cu alcaliile de potasiu sau amoniu.

Experimentările efectuate la faza de laborator au fost efectuate pe o masă carbunoasă din categoria *lignitului* (Rovinari, Motru, Mătășari) folosind ca alcalie pentru extracția substanțelor humice și fulvice K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (produs tehnic).

Procesele de extracție și separare au avut în vedere proprietățile fizico-chimice ale acizilor humici și fulvici în medii de reacție alcaline, respectiv acide.

Pentru verificarea procesului de extracție și determinarea cât mai exactă a cantității de substanțe humice extrase, a fost pusă la punct și validată o metodă eficientă de determinare a cantității de acizi humici extrasă prin tehnica fotocolorimetrică, respectiv măsurarea absorbției soluțiilor de humați de potasiu cu un spectrofotometru VIS. Etalonarea, în vederea determinării concentrației de acizi humici din extractele alcaline, au prezentat o liniaritate foarte bună (R=0.9999) între concentrația acizilor humici din soluțiile colorimetrice și absorbția acestora. Pentru a se verifica reproductibilitatea în timp a măsurătorii, s-au realizat determinări din același extract de compuși humici după 24 ore. Pentru verificarea robusteții determinărilor, s-au efectuat determinări pe volume diferite din extractul ce conține acizi humici și au fost aduse la volum constant cu o soluție de carbonat de potasiu

În figura 3 este prezentată dreapta de etalonare pentru determinarea concentrației de acizi humici (AH) din extractele obținute în laborator

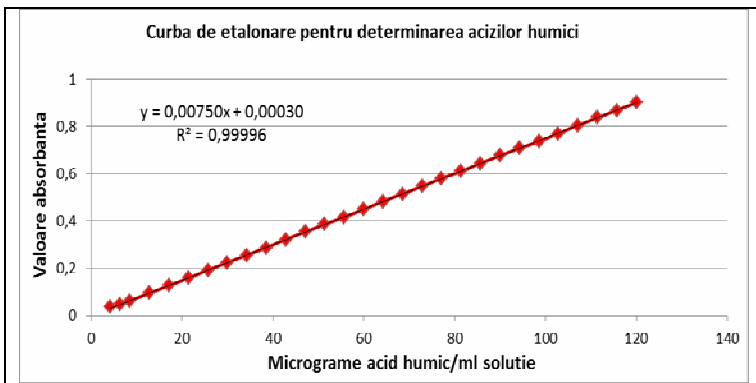


Figura 3. Dreapta de etalonare pentru determinarea concentrației de acizi humici (AH) din extractele obținute în laborator

Pentru realizarea proceselor de extracție s-a utilizat o instalație de laborator cu un minireactor cu o capacitate de 1000 cm<sup>3</sup>, cuplat la un ultra-termostat și un dispozitiv electronic de agitare. Extracțiile s-au efectuat în varianta proceselor desfășurate la volum constant, la o temperatură de 70 - 75<sup>0</sup> C și o viteză de agitare de 450 rpm, cu timpi de reacție de la 1 - 8 ore. Probele pentru efectuarea analizelor au fost recoltate din oră în oră și după 20 de ore de la inițierea proceselor de extracție.

Pentru a determina curbele de extracție a substanțelor humice din lignit, s-au folosit soluții bazice de potasiu (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> și

KOH) cu concentrații diferite. S-au ales cinci concentrații exprimate ca procente de K<sub>2</sub>O, respectiv de: 0,5% K<sub>2</sub>O; 0,75% K<sub>2</sub>O; 1,0% K<sub>2</sub>O; 5,0% K<sub>2</sub>O și 10,0% K<sub>2</sub>O (în cazul carbonatului de potasiu).

În figurile 4 - 7 sunt prezentate variațiile concentrației în acizi humici funcție de concentrația soluției de extracție utilizată. Din analiza datelor obținute experimental se observă că au rezultat soluții de extracție în care concentrații mari de acizi humici s-au obținut pentru soluțiile alcaline de extracție cu o concentrație 0,75% K<sub>2</sub>O și respectiv 1,0% K<sub>2</sub>O.

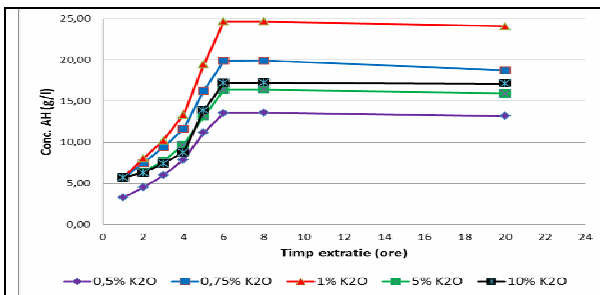


Figura 4. Evoluția cantității de acizi humici extrași în funcție de concentrația alcaliei K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectiv 0,5% K<sub>2</sub>O (1); 0,75% K<sub>2</sub>O (2); 1% K<sub>2</sub>O (3); 5% K<sub>2</sub>O (4) și 10% K<sub>2</sub>O (5) și timpi diferiți.

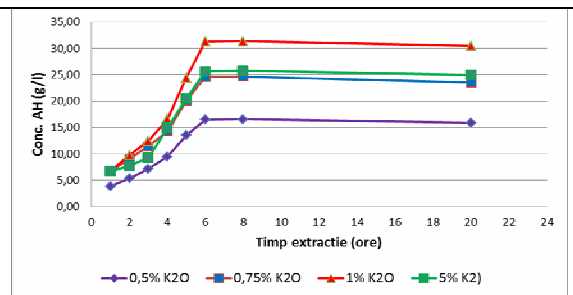


Figura 5. Evoluția cantității de acizi humici extrași în funcție de concentrația alcaliei KOH, respectiv 0,5% K<sub>2</sub>O (1); 0,75% K<sub>2</sub>O (2); 1% K<sub>2</sub>O (3); 5% K<sub>2</sub>O (4) și 10% K<sub>2</sub>O (5) și timpi diferiți.

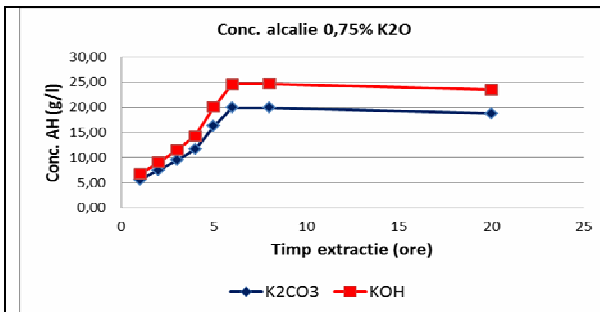


Figura 6. Evoluția cantității de acizi humici extrași în funcție de natura alcaliei (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectiv KOH) pentru o concentrație de 0,75% K<sub>2</sub>O și timpi diferiți.

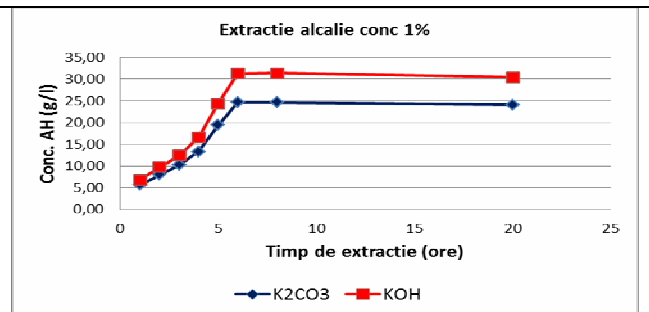
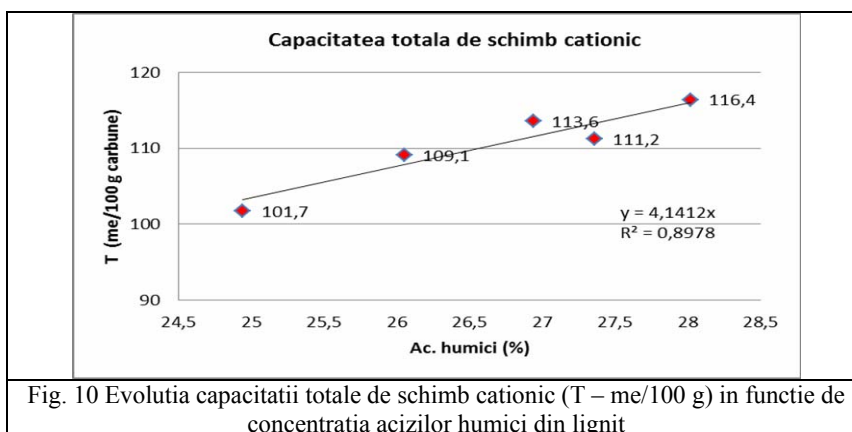
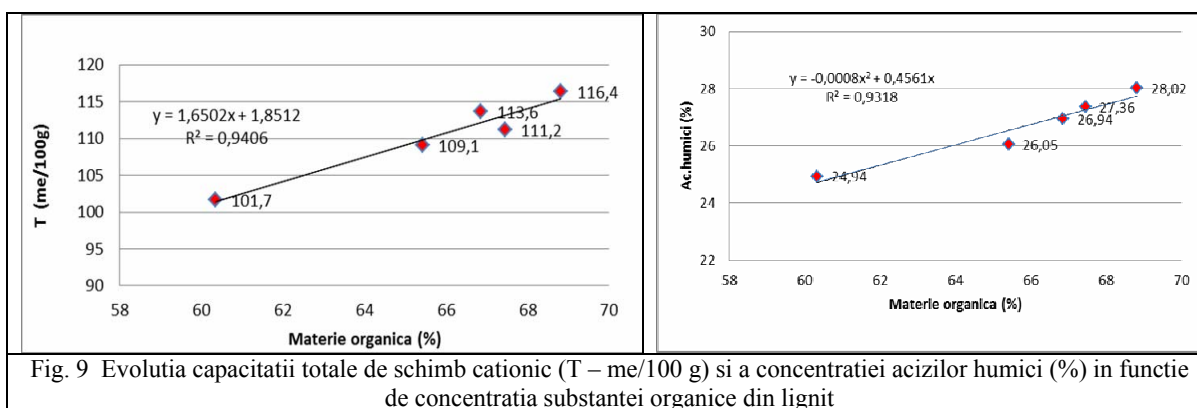
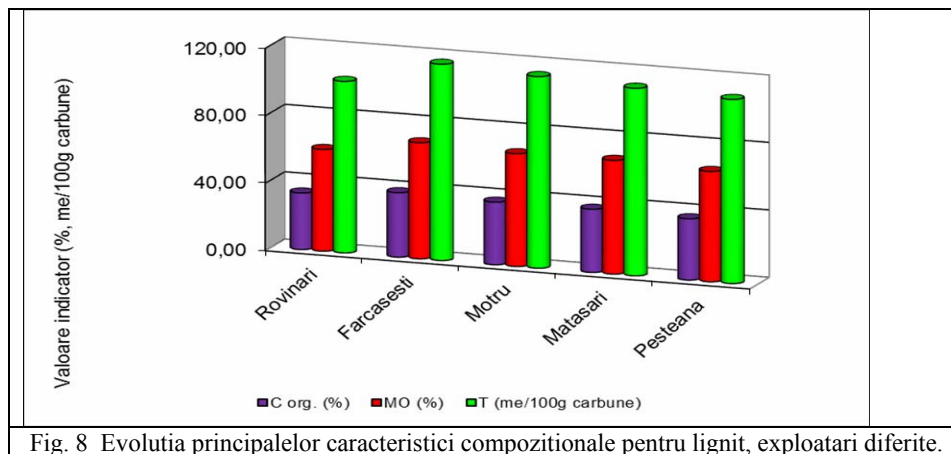


Figura 7. Evoluția cantității de acizi humici extrași în funcție de natura alcaliei (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectiv KOH) pentru o concentrație de 1% K<sub>2</sub>O și timpi diferiți.

În tabelul 4 și figurile 8 - 10 sunt prezentate principalele caracteristici compoziționale pentru carbonii, lignitul, analizați pentru a fi folosiți în experimentările de extracție a substanțelor humice.

Nr. Crt.	Provenienta probei	Materie organica (% MO)	Cenusa (%)	SiO2 (%)	C. org. (%)	Acizi Humici (%)	T <sub>NH4</sub> (me/100g carbune)
1	E.M. Rovinari	60,34	34,46	20,71	33,52	24,94	101,7
2	E.M. Farcasesti	68,82	30,48	14,98	38,23	28,02	116,4
3	E.M. Motru	66,86	33,64	18,9	37,14	26,94	113,6
4	E.M. Matasari	67,45	32,75	15,18	37,47	27,36	111,2
5	E.M. Pesteana	65,42	34,78	17,17	36,34	26,05	109,1



S-a observat că randamente mari de extracție în acizi humici s-au obținut la o valoare a timpilor de contact pentru reactanți de 6 - 8 ore. După 20 de ore de extracție valoarea concentrației acizilor humici în soluție a sczut la cca. 0,8 - 0,93 % din cea determinată la timpul de extracție de 6 ore, proces ce se estimează a se datora transformărilor oxidative din mediul de reacție, dar și polimerizării în timp a fracțiilor de acizi humici și separarea acestora în masa de reacție.

Se cunoaște că randamentul de extracție pentru substanțele humice depinde de o gamă de factori printre care se află: concentrația și volumul soluției extractante, temperatura și timpul de extracție. Pentru determinarea timpului optim din punct de vedere economic, s-au făcut determinări la intervale diferite de extracție și s-a determinat concentrația acizilor humici din soluție. Rezultate prezentate în brevete (Patent US 5004831/1991) arată ca nu există o corelație semnificativă între factorii ce influențează o reacție de extracție și anume: concentrație soluție de extracție, volum de extracție, cantitatea de substanță supusă extracției și gradul de recuperare al acizilor humici, procesul fiind unul complex.

Atât materia primă, masa carbunoasă (lignitul) cât și acizii humici extrași în laborator au fost caracterizați prin tehnicile FT-IR și analiza termică diferențială.

Probe de lignit și substanțe humice intermediare în procesul de obținere a fertilizantilor organo-minerale au fost analizate termogravimetric pe domeniul de temperatură: temperatura ambiantă – 800 °C, în curent de aer, cu viteza de încălzire de 10 °C/min, trăsându-se simultan curbele TG - analiza termogravimetrică, DTG - derivata masei în raport cu timpul, DTA - analiza termică diferențială și DSC - analiza calorimetrică.

Câteva rezultate sunt prezentate în figurile 11 – 13.

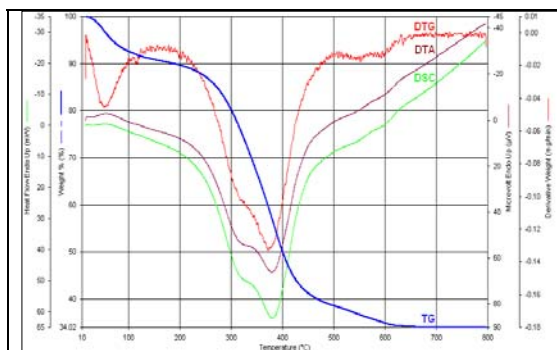


Fig. 11. Termograma probei de lignit din exploatarea Rovinari

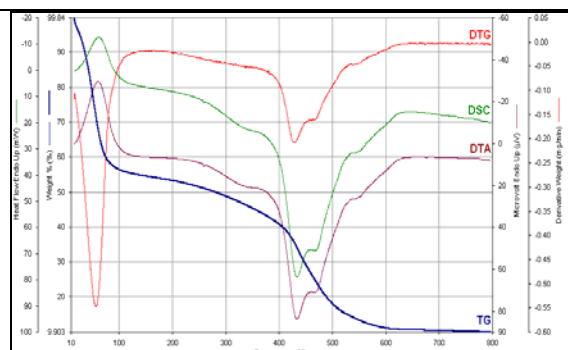


Fig. 12. Termograma probei de acizi humici extrași din lignit din exploatarea Rovinari

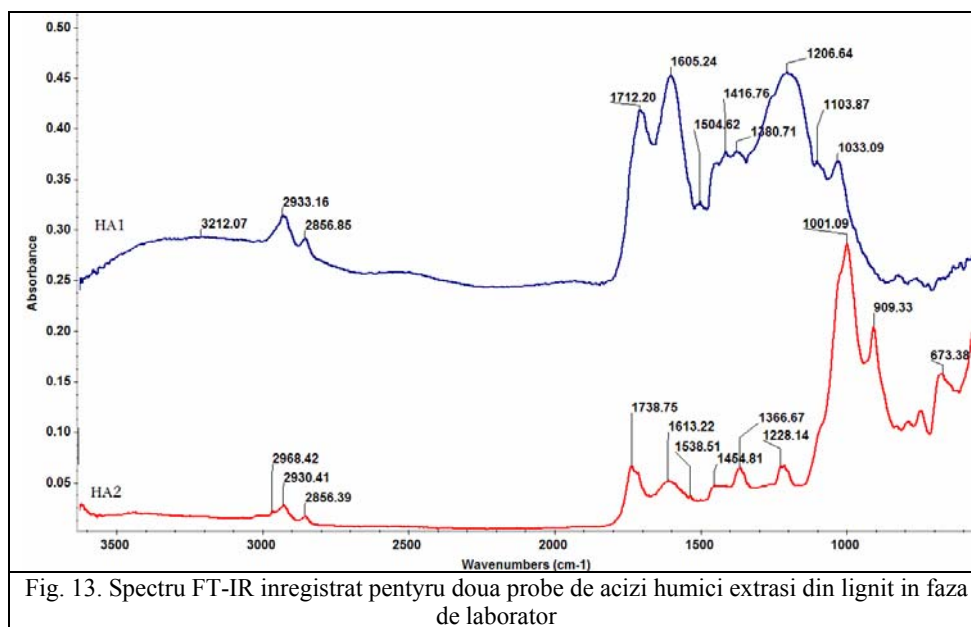


Fig. 13. Spectru FT-IR înregistrat pentru două probe de acizi humici extrași din lignit în faza de laborator

Cele două spectre FT-IR prezintă următoarele benzi caracteristice: banda de la 3212 cm<sup>-1</sup> poate fi atribuită grupei hidroxil ce aparține grupei carboxilat, fenolice sau alcoolice. Benzile de absorbție centrate la ~2930 cm<sup>-1</sup> pot fi atribuite legăturii C-H alifatică. Banda de absorbție centrată în jurul valorii de 1712 / 1738 cm<sup>-1</sup> corespunde grupei carboxilice (o bandă mai intensă corespunde unui număr mai mare de grupări carboxil). Banda de absorbție centrată la ~1033 cm<sup>-1</sup> corespunde legăturii –C-O de întindere, caracteristice polizaharidelor și esterilor aromatici. Banda de absorbție de la ~1001 cm<sup>-1</sup> corespunde legăturii Si-O-Si sau Si-O-C. Benzile de întindere/deformație din zona 1295-1130 cm<sup>-1</sup> corespund grupării carboxil (COOH). Între 1550 și 1790 cm<sup>-1</sup>, sunt benzi atribuite acizilor carboxilici, ionilor carboxilat și esterilor carbonilici. Benzile centrate în jurul valorii de 1430 cm<sup>-1</sup> corespund grupelor CH<sub>3</sub> și CH<sub>2</sub> ce aparțin compuşilor alifatici.

Benzile centrate in jurul valorilor 1625-1615 cm<sup>-1</sup>, in general pot fi atribuite legaturii C-C aromatice sau legaturii C-O caracteristica amidei. Banda de absorbtie slaba situata in jurul valorii de 1504 cm<sup>-1</sup>, este preferential atribuita legaturii N-H de deformatie si C-N de intindere, benzi caracteristice amidelor.

Determinarile efectuate experimental atat pe probe de lignit, cat si intermediari in procesul tehnologic (acizi humici si fulvici) au prezentat similitudini pentru procesele si efectele prezentate pe termograme, in special in cazul acizilor humici separati.

Atat in cazul determinarilor termogravimetrice cat si al celor in FT-IR s-au utilizat etaloane de acizi humici si fulvici produse de catre reputatul institut International Humic Substance Society -IHSS, din SUA, societate stiintifica cu multiple preocupari in domeniul separarii si caracterizarii acizilor humici si fulvici atat din sol, apa sau materiale carbunoase.

**Stabilirea formulelor de fertilizanti organo-minerali cu substante humice, a schemelor tehnologice de proces si a procedurilor tehnice de incercare pentru caracterizarea fizico-chimica a materiilor prime si produselor finite.**

***Pentru realizarea activitatilor si indicatorilor prevazuti s-au avut in vedere:***

- Analiza documentatiei si datelor tehnice (brevete, prospecte, date ale producatorilor si distribuitorilor de pe paginile de web, oferte tehnice si economice) in vederea stabilirii formulelor compositionale;
- Analiza si elaborarea procedurilor tehnice de obtinere a fertilizantilor plecand de la surse de materii prime cu impact minim asupra mediului si caracteristicilor tehnice ale acestora;
- Identificarea si selectarea proceselor si operatiilor tehnologice aplicabile cu un impact tehnologic redus asupra mediului;
- Elaborarea schemelor de operatii si a proceselor tehnice de obtinere;
- Selectarea parametrilor de operare in functie de natura operatiilor, tipul si caracteristicile proceselor tehnologice si schema de operare;
- Evaluarea factorilor de risc si stabilirea cerintelor pentru asigurarea securitatii produselor, tehnologiei si securitatii operatiionale a personalului.

Pentru realizarea obiectivului propus de stabilire si obtinere a unor formule si obtinere a solutiilor fertilizante complexe, continand in matrice atat substante organice naturale (acizi humici si fulvici) cat si structuri minerale, in cadrul Laboratorului de Incercari si Controlul Calitatii Ingrasamintelor su a Laboratorului de Agrochimie si Nutritia Plantelor din cadrul ICPA - Bucuresti, s-au efectuat incercari ce au condus la realizarea mai multor variante de procese tehnologice si structuri de fertilizanti, din care 4 au fost selectate pentru realizarea experimentarilor agrochimice si caracterizarea acestora.

***Activitatile desfasurate au cuprins:***

- ⊕ evaluarea si analiza documentatiei tehnice proprii si accesate in vederea stabilirii formulelor compositionale si realizarii procedurilor experimentale de laborator pentru obtinerea fertilizantilor cu substante organice si minerale, denumiti organo-minerali;
- ⊕ definirea programului, a schemelor de experimentare si a necesarului de resurse;
- ⊕ stabilirea domeniilor de concentratie pentru macronutrient, substanta organica si microelemente in functie de caracteristicilor materiilor prime si etapele proceselor tehnologice utilizate pentru obtinerea structurilor compositionale;
- ⊕ stabilirea compozitiei fertilizantilor in functie de:
  - compatibilitatea si stabilitatea compusilor humici intr-o matricea complexa de tip NPK, NK si N cu / fara microelemente;
  - stabilitatea fizico – chimica si capacitate de complexare a structurilor organice (substante humice si fulvice) pentru diferiti cationi;
  - tehnologia de aplicare (radiculara sau extraradiculara);
- ⊕ definirea si elaborarea proceselor tehnologice de extractie a substantelor humice si obtinere la faza de laborator a fertilizantilor, vizand:
  - selectarea materiilor prime si a caracteristicilor fizico-chimice;
  - stabilirea etapelor de proces si natura acestora;
  - estimarea parametrilor de proces (temperatura, timpi de reactie, raport intre reactanti, ordinea adaugarii reactantilor, pH, viteza de agitare s.a.);
- ⊕ stabilirea plajei preliminare de operare pentru parametrii de proces;
- ⊕ realizarea controlului parametrilor de operare si a controlului pe faze de proces;
- ⊕ extractia substantelor humice din masa carbunoasa si caracterizarea acestora;
- ⊕ realizarea fertilizantilor organo-minerali cu substante humice intr-o matrice de tim NPK cu / fara mezo si microelemente;
- ⊕ realizarea de mostre in vederea caracterizarii fizico-chimice;
- ⊕ realizarea de mostre in vederea realizarii testarilor agrochimice.

In mod general, schema de operatii tehnologice, frecvent utilizata in practica industriala, a procesului de obtinere a fertilizantilor extraradiculari cu macro, microelemente, care pot sa contina si substante organice de natura vegetala sau animala este prezentata in figura 14.

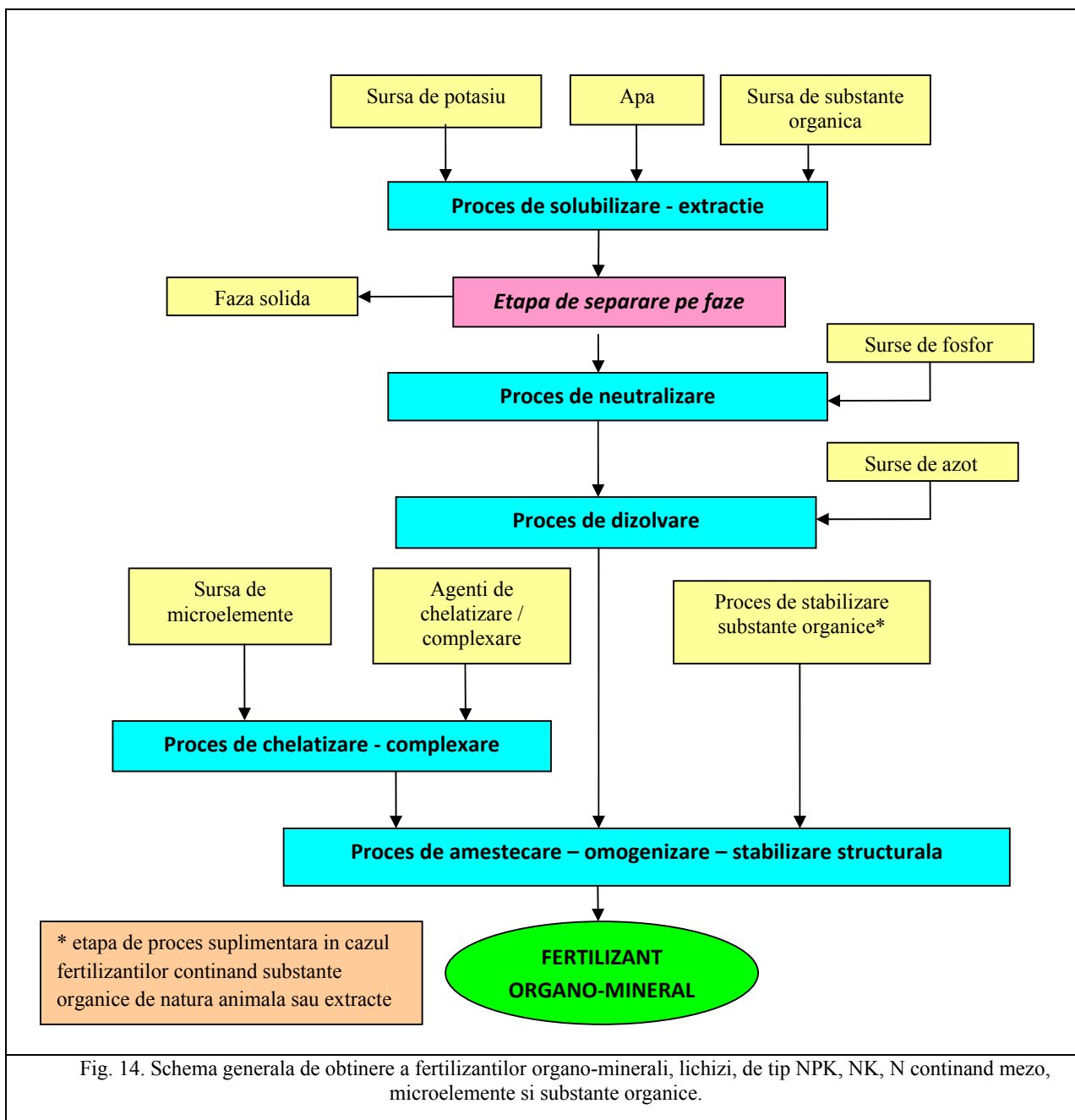


Fig. 14. Schema generala de obtinere a fertilizantilor organo-minerali, lichizi, de tip NPK, NK, N continand mezo, microelemente si substante organice.

Dupa definirea formulelor fertilizante si stabilirea schemelor de flux tehnologic pentru extractia substantelor humice si realizarea fertilizantilor lichizi NPK cu substante organice, s-au efectuat experimentari la nivel de laborator pe o microinstalatie cu un volum de 1000 cm<sup>3</sup>, din inox, cuplata la un ultratermostat cu posibilitate de recirculare a agentului de incalzire / racire, cu posibilitatea de reglare si pastrare a temperaturilor de reactie in domeniul 0 - 100° C cu o abatere de +/- 0.5° C. Asigurarea amestecarii si omogenizarii reactantilor s-a realizat cu un agitator electronic, de laborator, cu posibilitate de reglare a vitezei de agitare pana la 6000 rpm.

Activitatile experimentale la faza de laborator, definirea stabilirea formulelor fertilizantilor si a schemelor de operare, s-au efectuat pe volume de 600 - 800 cm<sup>3</sup>, in domeniul de temperatura 22 - 80° C, regim de agitare de 350 - 850 rpm, raport intre reactanti de la 1:1 pana la 1:15 si timpi de reactie intre 1 - 72 ore (pentru procesele si operatiile de baza in stabilirea formulei fertilizantilor). Controlul final si pe faze de proces s-a efectuat prin determinari de pH, densitate, conductivitate si compozitie chimica - din ora in ora, respectiv din 24 in 24 ore in cazul proceselor / etapelor de durata.

Domeniile compozitional pentru cele 4 formulele de fertilizanti experimentali, stabilite in urma activitatilor de cercetare desfasurate in faza de laborator, sunt prezentate in Tabelul .

Tabelul 5.

Nr. crt.	Caracteristici fizico-chimice	Fertilizant experimental Concentratii minime (g/l)			
		HUMIC V1	HUMIC V2	HUM R-3211	HUM UAN
1	Azot, N total	150	170	200	155
2	Fosfor, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	35	145	95
3	Potasiu, K <sub>2</sub> O	35	40	60	60
4	Fier, Fe	0,4	0,4	-	-
5	Cupru, Cu	0,15	0,2	-	-
6	Zinc, Zn	0,12	0,2	-	-
7	Magneziu, Mg	0,3	0,4	0,02	0,02
8	Mangan, Mn	0,2	0,4	-	-
9	Bor, B	0,3	0,2	-	-
10	Sulf, SO <sub>3</sub>	20	25	-	-
11	Substante organice, din care:	25	30	2,2	2,2
	- compusi humici	10	15	2	2
12	pH, unitati de pH	6,65	6,75	5,95	6,35
13	Densitate, g/cm <sup>3</sup>	1,22	1,23	1,20	1,21

Caracteristicile fizice, pH si conductivitate obtinute experimental pentru fertilizantii organo-minerali cu substante humice sunt prezentate in tabellele 6 - 8.

Tabelul 6.

<b>Fertilizant experimental Humat de potasiu (KH)</b>			
Nr. Crt.	Concentratie solutie fertilizant (%)	Caracteristici fizice	
		pH (unit.de pH)	Conductivitate (microS/cm)
1	Solutie de concentratie 5%	8,26	822
2	Solutie de concentratie 1%	8,17	162
3	Solutie de concentratie 0,5%	7,78	83
4	Solutie de concentratie 0,25%	7,59	42

Tabelul 7.

<b>Fertilizant experimental Humic V1</b>			
Nr. Crt.	Concentratie solutie fertilizant (%)	Caracteristici fizice	
		pH (unit.de pH)	Conductivitate (mS/cm)
1	Solutie de concentratie 5%	7,28	10,62
2	Solutie de concentratie 1%	7,37	2,39
3	Solutie de concentratie 0,5%	7,43	1,38
4	Solutie de concentratie 0,25%	7,48	0,86

Tabelul 8.

<b>Fertilizant experimental Humic V2</b>			
Nr. Crt.	Concentratie solutie fertilizant (%)	Caracteristici fizice	
		pH (unit.de pH)	Conductivitate (microS/cm)
1	Solutie de concentratie 5%	7,68	6,86
2	Solutie de concentratie 1%	7,38	1,43
3	Solutie de concentratie 0,5%	7,50	0,87
4	Solutie de concentratie 0,25%	7,53	0,57



Experimental au fost obtinute mostre a cate 400 litri din fiecare varianta de fertilizant cu substante humice ce au fost aplicate in camp experimental la S.C. AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti (partener in cadrul proiectului) pe culturile de grau de toamna si rapita.

**Infintarea la S.C AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti a doua culturi, respectiv de grau si rapita, in vederea efectuarii testarilor agrochimice in camp demonstrativ, analiza fizico-chimica si microbiologica a probelor de sol**

**Localizarea geografica a amplasamentului**

S.C. AGROFAM HOLDING SRL este asezata in partea de sud-est a judetului Calarasi, iar teritoriul de care s-au amplasat experimentarile agrochimice (balta) se afla situat intre Bratul Borcea si fluviul Dunarea. Sub aspect geomorfologic, teritoriul studiat face parte din marea unitate denumita Campia Romana, subdiviziunea Baraganul Sudic-Lunca Dunarii.

**Geomorfologie**

Unca Dunarii este o formatiune geomorfologica foarte tanara, ea apartinand Cuaternarului. Depozitele geologice de aici sunt noi, de origine aluviala recenta. Ele reprezinta materialul aluvional carat in decursul vremii de apele fluviului Dunarea si Bratul Borcea. Depozitele aluvionale ce se intalnesc sunt variate ca textura, ele fiind depozite aluvionale nisipoase, depozite aluvionale grele si lacovisti vechi ingropate. Pe aceste materiale aluvionale s-au format soluri aluvionale variabile dupa gradul de intelenire, textura si substrat. Genetic, zona cercetata reprezinta cel mai tanar relief de acumulare (un ses aluvial in curs de formare) pe care apele de revarsare ale fluviului Dunarea pe de o parte si ale Bratului Borcea pe de alta parte, o acopera aproape in fiecare an (in special primavara), aducand noi depozite de material aluvial, contribuind astfel la realizarea reliefului actual.

In ansamblu, intreaga lunca are o panta naturala foarte usoara pe directia vest-est (0,05%), paralela cursului Dunarii. Aspectul ondulat al luncii este dat de urmatoarele forme de relief: grinduri, jepsi, balti si privaluri.

Grindurile sunt cele mai frecvente forme de microrelief, care insotesc toate privalurile si canalele, fiind de obicei dispuse pe ambele parti ale acestora. Jepsile sunt mici depresiuni, in general de forme alungite, cu un relief aparent plan, fiind acoperite de apa numai temporar, in special in urma apele mari de primavara, avand in general o vegetatie palustra.

Roca de solificare o constituie aluviunile de texturi diferite, de la nisipuri pana la argile lutoase, carbonatate, divers stratificate. Astfel, pe grinduri apar aluviuni grosiere, pe suprafete plane intermediare, aluviuni mijlocii iar pe fundul fostelor lacuri- aluviuni fine.

**Climatologia si calitatea aerului in zona amplasamentului**

Zona analizata apartine sectorului cu clima temperat continental ce caracterizeaza de altfel intreaga Campie Romana. Prezenta Dunarii creeaza un topoclimat specific de lunca, cu veri mai calde si ierni mai blande decat in restul campiei.

Pentru studiul conditiilor climatic caracteristice teritoriului, au fost folosite datele climatologice culese de la statiunile Cernavoda si Calarasi, de asemenea si informatiile culese de la localnici.

Temperatura medie anuala in zona este de 11,3 °C. Temperatura maxima absoluta in cursul verii poate ajunge la +40 °C, iar temperatura minima absoluta pana la - 30 °C.

Zilele de inghet, cu temperatura mai mica de 0°C, incep din a doua jumatate a lunii noiembrie si tine pana la sfarsitul celei de a doua decada a lunii Martie.

Brumele constituie un factor daunator culturilor timpurii din regiune. Fiind o zona de balta, atmosfera este incarcată cu vapori de apa care in noptile de la inceputul primaverii si toamnei, condenseaza si ingheata in contact cu plantele. Aceste brume pot aparea pana la inceputul lunii mai si se pot semnala toamna, la inceputul lunii octombrie.

Precipitatiile medii ale anului sunt de 402-427 mm.

Repartizarea neuniforma in timp a vegetatiilor creeaza doua perioade cu deficit de umiditate: prima in lunile aprilie- mai si a doua, mult mai pronuntata, in lunile iulie-octombrie.

Regimul eolian este dominat de frecventa vanturilor de vest. Acestea impreuna cu vantul de Sud-Est sunt vanturi aducatoare de ploi, iarna domina vantul de Nord si Nord-Est, care este mai uscat.

In tabelul 9 sunt prezentate analizele efectuate pe sola in care s-a amplasat schema experimentală (V – reprezinta variantele experimentale).

Solul are un pH slab alcalin cu valori ale humusului cuprinse intre 3,36 – 4,48 si un continut de azot de 0,176 – 2,34, cu o aprovizionare medie pentru fosfor si potasiu mobil.

Nr.crt.	Identificare	Încercări determinate								
		pH	Humus	Nt	P <sub>AL</sub> *	K <sub>AL</sub>	Zn	Cu	Fe	Mn
			%		mg·kg <sup>-1</sup>					
1	V1	7,89	4,08	0,227	55,0	207	0,78	4,80	3,49	5,72
2	V2	7,9	3,78	0,208	45,3	194	0,79	4,76	2,99	7,22
3	V3	8,01	4,18	0,212	38,9	169	1,07	5,38	2,93	6,37
4	V4	7,85	4,48	0,234	45,9	182	0,67	4,41	2,82	5,39
5	V5	7,92	4,20	0,219	35,9	182	0,91	4,82	2,60	6,91
6	V6	7,91	4,38	0,226	46,0	194	0,84	4,24	2,17	5,60
7	V7	7,93	4,08	0,213	39,9	219	0,71	4,65	2,67	7,19
8	V8	7,95	3,84	0,204	40,5	194	0,88	4,40	2,49	6,67
9	V9	7,94	3,36	0,176	36,1	169	0,64	3,18	1,59	6,97

Din punct de vedere al caracterizării microbiologice - analiza probelor de sol din loturile de la Fetesti arata o incarcare cu fungi de nivel foarte mare si mare la majoritatea variantelor, cu valori usor mai reduse la Varianta 4.

Microflora bacteriana a fost foarte bine reprezentata, cu nivele mari ale numarului de bacterii, variind intre 23 x 106 celule viabile/g sol uscat la Varianta 7 si 91 x 106 celule viabile/g sol uscat la Varianta 8.

Nivelul respiratiei solului atesta activitati metabolice globale de intensitate medie ale microflorei, cu valori apropiate si situate in jur de 61 – 76 mg CO<sub>2</sub>/100g sol.

Din punct de vedere calitativ, microflora fungica a fost reprezentata de 5 pana la 13 specii/varianta. Se evidentiaza variantele 5, 3 si 8 pentru diversitatea mare de specii, in timp ce Variantele 9, 4 si 1 au o microflora fungica mai putin bogata in specii, dominata de *Rhizopus stolonifer*, specie ubicvasta invaziva, datorita marii capacitati de sporulare si echipamentelor enzimatiche apte sa degradeze o mare varietate de substraturi, influentand pozitiv procesele de humificare.

In general, speciile identificate sunt cosmopolite, prezinta capacitati sporite de reciclare a materiei organice de origine vegetala cu ajutorul enzimelor celulozolitice (*Cladosporium herbarum*, *Myrothecium roridum*, speciile genurilor *Penicillium*, *Aspergillus* si *Paecilomyces*).

S-au identificat specii antagoniste fata de patogeni (*Trichoderma viride*, *Paecilomyces marquandii*) si potential patogeni apartinand genurilor *Fusarium*, *Alternaria* si *Verticillium*.

Numarul de specii bacteriene identificate s-a situat intre un minim de 5-6 specii la Variantele 5, 7, 8 si un maxim de 14 specii la Varianta 4.

Se remarca dominanta pseudomonadaceelor cu specii fluorescente si nefluorescente si cea a bacillaceelor si o prezenta aproape generala (exceptand Variantele 5 si 6) a *Actinomycetelor*, mai variate din punct de vedere taxonomic la Variantele 1,2,3,4, unde au fost prezente in numar mic si specii apartinand altor genuri bacteriene (*Arthrobacter*, *Xanthomonas*, *Micrococcus*).

*Pseudomonas lemonnieri* indentificat la Variantele 4 si 6 este considerat specie indicatoare pentru fertilitatea solului.

### Amplasarea experimentarilor efectuate pe cultura de graul si rapitei :

**GRAU** - bloc 492, cu o suprafata de 71,97 ha este amplasat pe teritoriul fostei Ferme nr. 10 ovine + baza furajera ;

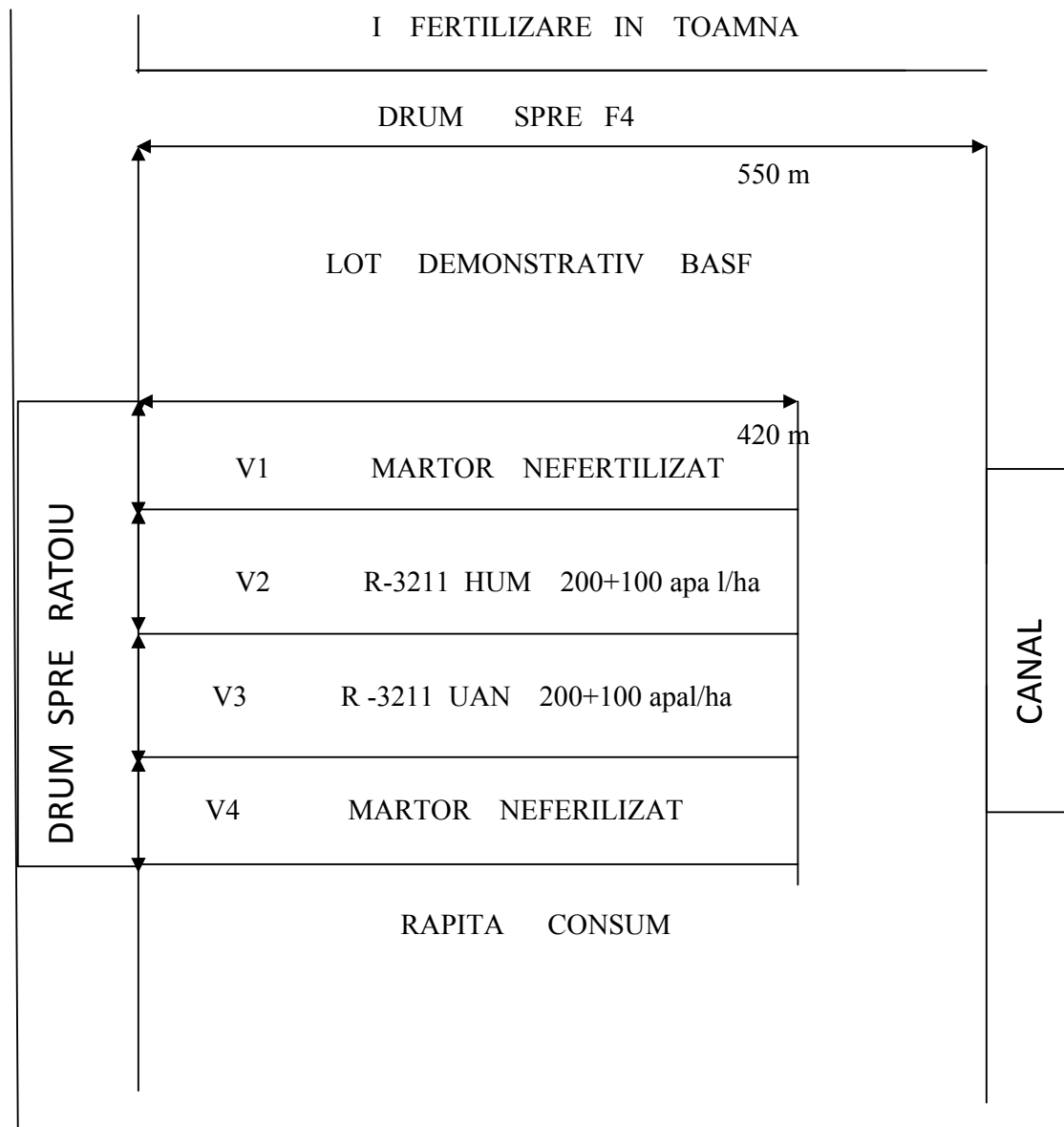
**RAPITA** - bloc 666, cu o suprafata de 30,40 ha se afla amplasata pe teritoriul fostei Ferme nr. 2 vegetala.

#### Date privind cultura de rapita insamantata

- Planta premergatoare: grau
- Lucrari de pregatirea solului:
  - Dezmiristit cu T<sub>9030</sub> NEW HOLLAND , in agregat cu GD – BISSO – 7 m la data de 01.08.2012;
  - Arat la 23 – 25 cm , cu T<sub>9030</sub> NEW HOLLAND + PT 7 m KWENERLAND, la data de 30.08.2012;
  - Pregatit pat germinativ, cu T<sub>9030</sub> NEW HOLLAND + CCT – 8 m FARMET, la data de 14.09.2012;
  - Semanat cu U<sub>650</sub> + SC -31- DD, la data de 15.09.2012, cu o densitate de 60 boabe germinabile/m<sup>2</sup>;
  - Samanta provine de la MONSANTO, hibridul – DGC 169;
  - Fertilizarea s-a facut cu ingrasaminte lichide, cu U<sub>650</sub> + RAU 2800, la data de 19.09.2012, inainte de rasarirea plantelor
  - La data de 15.10.2012:
    - ierbicidat cu CLERANDA ( METAZACLOR + IMAZAMOX) – 2 lt/ha ;
    - tratat cu insecticid CLOCHE ( IMIDACLOPRID ) - 0.275 lt/ga
  - La data de 15.11.2012, cultura se afla in stadiul de 6 – 8 frunze.

# SCHEMA FERTILIZARII CULTURII DE RAPITA DE TOAMNA

IN ANUL 2012-2013



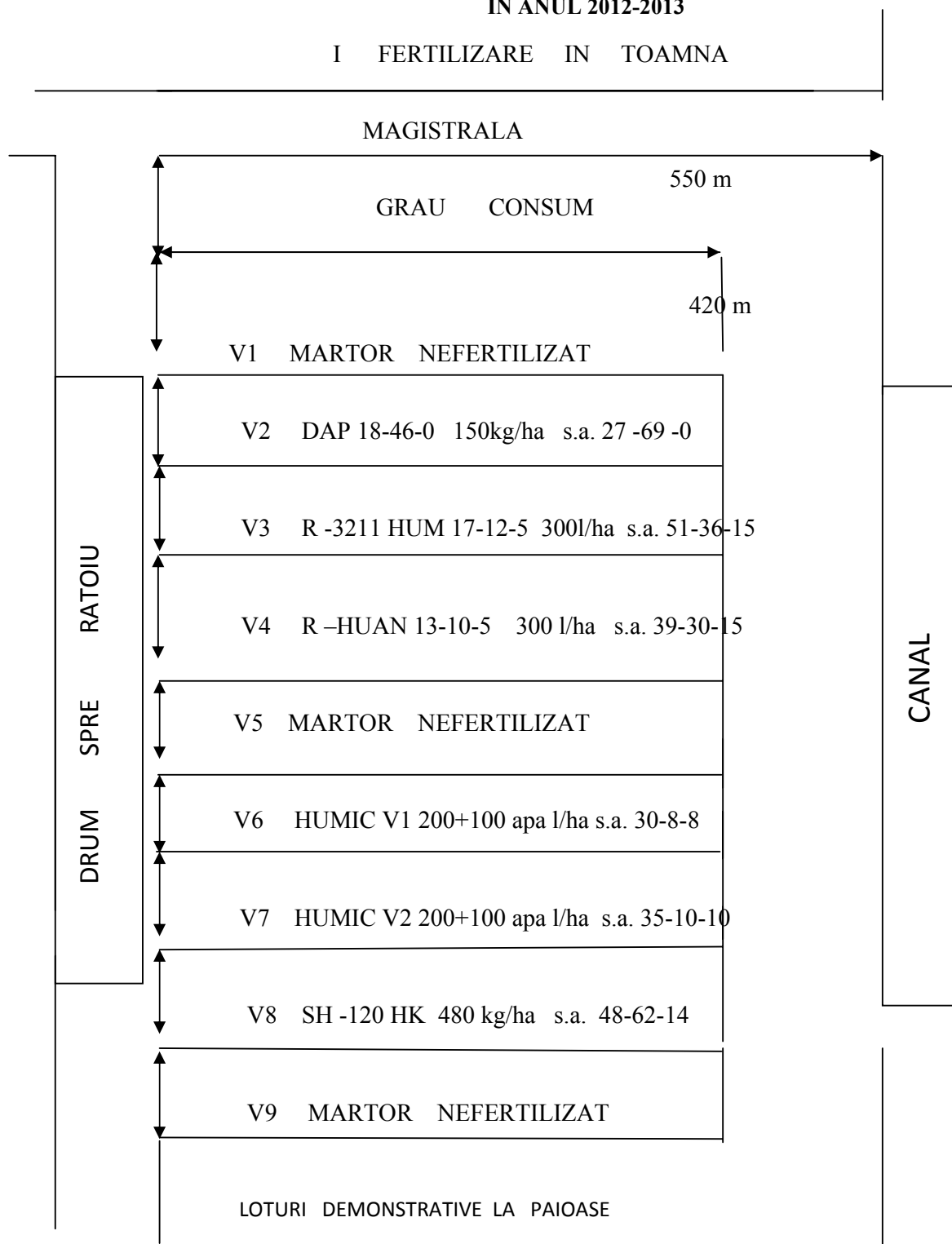
### Date privind cultura de grau insamantata

- Planta premergatoare: floarea soarelui
- Lucrari de pregatirea solului
  - Dezmiristit cu T<sub>9030</sub> NEW HOLLAND , in agregat cu GD – BISSO – 7 m la data de 02.09.2012;
  - Discuit I + discuit II, cu T<sub>9030</sub> NEW HOLLAND + GD – BISSO 7 m, la data de 25.09.2012;
  - Fertilizat cu ingrasaminte solide si lichide , cu U<sub>650</sub> + MA<sub>3,5</sub> si U<sub>650</sub> + RAU 2800, conform schemei anexate;
  - Discuit III , dupa fertilizare , cu U<sub>650</sub> + GDU 3,4 m + GCR 3 X 1,7;
  - Semanat cu U<sub>650</sub> + SC 31 DD, la data de 03.10.2012;
  - Soiul BOEMA C<sub>1</sub> produs de AGROFAM PROD SRL din BOEMA BAZA , de la I.C.S.D.A. Fundulea;
  - Norma de samanta - 230 kg /ha
  - Samanta tratata cu fungicidul CRIPTO si insecticidul PALISADE
  - Cultura a rasarit in conditii normale, iar la data de 15.11.2012 este infratit cu 1 – 2 frati.

# SCHEMA FERTILIZARII CULTURII DE GRAU DE TOAMNA

IN ANUL 2012-2013

## I FERTILIZARE IN TOAMNA



### Concluzii

Activitati prevazute in cadrul Etapei I / 2012 de catre Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie si Protectia Mediului – ICPA Bucuresti, in calitate de Coordonator, si S.C. AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti, in calitate de Partener, conform Planului de realizare al proiectului “**HUMIFERT**”, contract nr. 109 / 2012, au fost implementate si indeplinite integral.

Astfel, au fost realizate:

- ✓ Evaluarea rolului substantelor humice in fertilitatea solului si nutritia plantelor, produsele utilizate ca fertilizanti organominerali si amelioratori ai solului, a metodelor de fertilizare si a celor experimentale pentru determinarea eficientei fertilizantilor experimentali
- ✓ Identificarea variantelor de fertilizanti ce urmeaza a fi obtinuti experimental pentru realizarea determinarilor agrochimice - stabilirea compozitiilor si solutiilor tehnologice de obtinere, a metode de caracterizare aplicate.
- ✓ Proiectarea si organizarea modelului experimental pentru testarea - stabilirea variantelor de fertilizanti ce urmeaza a se obtine experimental pentru realizarea determinarilor agrochimice si a schemelor experimentale, a culturilor, a variantelor experimentale, a dozelor de aplicare a ingrasamintelor (realizarea fertilizarii si infintarea culturilor de grau si rapita la S.C. AGROFAM HOLDING S.R.L. Fetesti).
- ✓ Realizarea analizelor fizico-chimice si microbiologice de sol pentru campurile experimentale organizate.
- ✓ Realizarea cercetarilor de laborator pentru formularea ingrasamintelor humice (cu sau fara adaos de saruri purtatoare de macro, mezo si microelemente) – realizarea a patru experimentari la faza de laborator si elaborarea schemei tehnologice si de operatii;
- ✓ Caracterizarea fertilizantilor obtinuti experimental;
- ✓ Caracterizarea substantelor humice extrase experimental din masa carbunoasa, utilizate pentru obtinerea fertilizantilor – realizarea de analize chimice, fizico-chimice si instrumentale mostrele de substante humice obtinute in procesul de extractie;
- ✓ Analiza rezultatelor si elaborarea raportului etapei – realizarea de intalniri intre parteneri pentru implementarea activitatilor proiectului, realizare pagina web, elaborare raport etapa.

Avand in vedere faptul ca desfasurarea proiectului este strans legata de anul agricol, au fost pregatite si sunt in curs de implementare activitati ce vizeaza Etapa a II-a a proiectului, cu finalizare in anul 2013, respectiv - elaborarea, proiectarea si organizarea dispozitivului experimental de obtinere si caracterizare a fertilizantilor – elaborarea tehnologiilor, precum si continuarea experimentarilor privind eficienta agrochimica a fertilizantilor experimentali cu macromolecule organice naturale, substante humice.

Cota de cofinantare a Partenerului P1 – S.C. AGROFAM HOLDING S.R.L Fetesti pentru Etapa 1 / 2012 a fost de 3,57%.

## BIBLIOGRAFIE

1. Ali Vahap Katkat, Hakan Çelik, Murat Ali Turan, Baris Bülent Asik, *Effects of soil and foliar applications of humic substances on dry weight and mineral nutrients uptake of wheat under calcareous soil conditions*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 3(2): 1266-1273, 2009
2. Aml, R.M. Yousef; Hala, S. Emam, M.M.S. Saleh, *Olive seedlings growth as affected by humic and amino acids, macro and trace elements applications*, Agric. Biol. J. N. Am., 2011, 2(7): 1101-1107
3. Ana de Santiago, José M. Quintero, Eusebio Carmona, Antonio Delgado, *Humic substances increase the effectiveness of iron sulfate and Vivianite preventing iron chlorosis in white lupin*, Biol Fert Soil (2008) 44:875–883
4. Antonio Delgado, Antonio Madrid, Shawkat Kassem, Luis Andreu, Maria del Carmen del Campillo, *Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids*, Plant and Soil 245: 277–286, 2002
5. Bandiera Marianna, Giuliano Mosca, Teofilo Vamerli, *Humic acids affect root characteristics of fodder radish (Raphanus sativus L. var. oleiformis Pers.) in metal-polluted wastes*, Desalination 246 (2009) 78–9
6. Beatrice Allard, Sylvie Derenne, *Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: Analysis of lipophilic and hydrophilic product*, Organic Geochemistry 38 (2007) 2036–2057
7. Becherescu C., Susinski M., Dobre M., Dascalu D., Dodocioiu Ana Maria, 2007, *Aspecte privind continutul real de humus al haldelor de steril rezultate in urma extractiei carbonului de suprafata* - Simpozionul International “Reconstructia ecologic si necesarul de ingrasaminte in zona gorjului, Tg. Jiu, 4-5 oct. 2007, Ed. New Agris, 233– 238.
8. Berca M., 1999 - *Optimizarea tehnologiilor la culturile agricole*, Editura Ceres, ISBN 973-40-0447-6
9. Berkowitz N., Moschopedis S. E., J. C. Wood, *On the structure of humic acids*, disponibil on-line la <http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Volumes/Vol07-1.pdf>
10. Blum I., C.N.Debie, Constantinescu M., Stan A., Altenliu Al., Beral Edith, 1957 - *Manualul inginerului chimist V – Combustia, combustibilii și chimizarea lor*, Editura Tehnică
11. Borlan Z., 1995 – *Ingrasaminte simple si complexe foliare*, Tehnologii de utilizare si eficienta agrochimica, Editura CERES, Bucuresti
12. Borlan Z., Hera Cr., 1973 - *Metode de apreciere a stării de fertilitate a solului în vederea folosirii rașionale a îngrășămintelor*, Ceres, București
13. Bulent Topcuoglu, *The influence of humic acids on the metal bioavailability and phytoextraction efficiency in long-term sludge applied soil*, Tropentag 2012, Göttingen, Germany, September 19-21, 2012, Conference on International Research on Food Security, Natural Resource, Management and Rural Development
14. Bulgariu D., Filipov F., Rusu C-tin, Laura Bulgariu, 2010, *Mineralogy and geochemistry of soils from glass houses and solariums*, Geophysical Research Abstracts, Vol. 12, EGU2010-14024, 2010, EGU General Assembly 2010

15. Calinoiu Maria, Dorneanu A., Calinoiu I., 2007, *Cercetari privind influenta ingrasamintelor organo-minerale pe suport de lignit asupra culturii de cartof* - Simpozionul International "Reconstructia ecologic si necesarul de ingrasaminte in zona gorjului, Tg. Jiu, 4-5 oct. 2007, Ed. New Agris, 361– 366.
16. Chang Yoon Jeong;Park, Chan Won;Jeong-Gyu, Kim;Lim, Soo Kil, Carboxylic Content of Humic Acid Determined by Modeling, Calcium Acetate, and Precipitation Methods, *Soil Science Society of America Journal*, Jan/Feb 2007, 71, 1; ProQuest Central, pg. 86
17. Chassapis Konstantinos, Maria Roulia, Georgia Nika, *Fe(III)-humate complexes from Megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer*, *Fuel*, Volume 89, Issue 7, July 2010, Pages 1480–1484
18. CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS IN RELATION TO LEAD, COPPER AND CADMIUM LEVELS IN CONTAMINATED SOILS FROM SOUTH WEST NIGERIA, Iheoma M. Adekunle, Toyin A. Arowolo, Naomi P. Ndahi, Babajide Bello. David A. Owolabi, *Annals of Environmental Science / 2007, Vol 1, 23-34*
19. Chiriac Jeny, Barca Frumuzache, Comparative, 2009, *Study of Humic Acid Extract with Ammoniacal Solutions from Coals in Inferior Rank and from Romanian Soil*, REV. CHIM. (Bucuresti), 60, Nr.4, 2009
20. Combustibili Minerali Solizi, Determinarea acizilor humici. Metoda volumetrică, 1995, SR 5267:1995
21. Contoman Maria, Feodor Filipov, 2007 - *Ecopedologie*, Editura "Ion Ionescu de la Brad", Iași, 978-973-147-006-1
22. Cristina Marinciu, Nicolae N. Saulescu, 2008, *Cultivar effects on the relationship between grain protein concentration and yield in winter wheat*, *Romanian Agricultural Research*, Number 25/2008, pag. 19-27
23. Davidescu D., Davidescu V., 1981 – *Agrochimia modernă*, Editura Academiei RSR.
24. Efanov M. V., Galochkin A. I., *Mechanochemical production of nitrogen-containing humic fertilizers from peat*, *Journal of Applied Chemistry*, 2007, Vol. 80, No. 10, pp. 1764-1766
25. Eladia M. Peña-Méndez, Josef Havel, Jiří Patočka- *Humic substances . compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine*, *J. Appl. Biomed.* 3: 13.24, 2005 ISSN 1214-0287; [http://www.zsf.jcu.cz/jab/3\\_1/pena.pdf](http://www.zsf.jcu.cz/jab/3_1/pena.pdf)
26. El-Ghamry A.M., Abd El-Hamid A.M., Mosa A.A., 2009, *Effect of farmyard manure and foliar application of micronutrients on yield characteristics of wheat grown on salt affected soil*, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, 5 (4): 460-465, 2009 ISSN 1818-6769 © IDOSI Publications, [http://www.idosi.org/aejaes/jaes5\(4\)/2.pdf](http://www.idosi.org/aejaes/jaes5(4)/2.pdf)
27. Elham A. Ghabbour, Geoffrey Davies, John L. Daggett, Jr., Christopher A. Worgul, Gregory A. Wyant, Mir-M. Sayedbagheri, MEASURING THE HUMIC ACIDS CONTENT OF COMMERCIAL LIGNITES AND AGRICULTURAL TOP SOILS IN THE NATIONAL SOIL PROJECT, *Annals of Environmental Science / 2012 Vol 6, 1-12*
28. Eyheraguibel B., Silvestre J., Morard P., Effects of humic substances derived from organic waste enhancement on the growth and mineral nutrition of maize, *Bioresource Technology* 99 (2008) 4206–4212 C,
29. Filip Z., Alberts J.J., Cheshire M.V., Goodman B.A., Bacon J.R., *Comparison of salt marsh humic acid with humic-like substances from the indigenous plant species spartina alterniflora (loisel)*, *The Science of the Total Environment*, 71 (1988) 157- 172, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam -- Printed in The Netherlands
30. Ghabbour E. A, Davies G., 2009, Spectrophotometric analysis of fulvic acid solutions – a second look *Annals of Environmental Science / 2009, Vol 3, 131-138*
31. Giovanela M., Crespo J. S., Antunes M., Adamatti D. S., Fernandes A. N., Barison A., C. W. P. da Silva, Guégan R., Motelica-Heino M., Sierra M. M. D., *Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin*, Author manuscript, published in "Journal of Molecular Structure 981, 1-3 (2010) 111-119" DOI : 10.1016/j.molstruc.2010.07.038
32. Govi Marco, Ciavatta Claudio, Sitti Luca, Gessa Carlo, *Influence of organic fertilisers on soil organic matter: A laboratory study*, <http://matres.psu.ac.th/Link/SoilCongress/bdd/symp40/974-r.pdf>
33. Gutierrez-Miceli Federico Antonio, Garcia-Gomez Roberto Carlos, Rincon Rosales Reiner, Abud-Archila Miguel, Oliva Llaven Maria Angela, Marcos Joaquin Guillen Cruz, Luc Dendooven, Formulation of a liquid fertilizer for sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) using vermicompost leachate, *Bioresource Technology* 99 (2008) 6174–6180
34. Hassan, H. S. A., Laila, F. Hagag, M. Abou Rawash, H. El-Wakeel, A. Abdel-Galel, Response of Klamata Olive Young Trees to Mineral, Organic Nitrogen Fertilization and Some Other Treatments, *Nature and Science* 2010;8(11):59-65;
35. Hussein KHaled, Hassan a. Fawy, *Effect of different levels of humic acids on the nutrient content, plant growth, and soil properties under conditions of salinity*, *Soil & Water Res.*, 6, 2011 (1): 21–29;
36. Isam Sabbah, Menahem Rebhun, Zev Gerst, 2004, *An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons*, 2004 *Journal of Contaminant Hydrology* 75 (2004), pag. 55-70
37. Jason D. Ritchie and E. Michael Perdue, Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 1, pp. 85–96, 2003
38. Konstantinos Chassapis, Maria Roulia, Georgia Nika, *Fe(III)-humate complexes from Megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer*, *Fuel*, Volume 89, Issue 7, July 2010, Pages 1480–1484
39. Luuk K. Koopal, Willem H. van Riemsdijk, and David G. Kinniburgh, Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 2005–2016, 2001.
40. Rusu M., Marghitaș Marinela, Mihăiescu Tania, Oroian I., Dumitraș Adelina, 2005, *Tratat de agrochimie*, Editura CERES, Bucuresti
41. Schnitzer M., Khan S.U., 1972 - *Humic substances in the environment*, New York
42. Sirbu Carmen Eugenia, Cioroianu T., Rotaru Petre, *About the humic acids and thermal behaviour of some humic acids*, *Analele Facultatii de Fizica din Craiova*, Vol. 20, partea 1
43. Stevenson F.J., *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, second edition, John Wiley & Sons, 1994
44. Sutton Rebecca, Andgarrison Sposito, *Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View*, disponibil on-line la [http://www.uvm.edu/pss/pss264/lectures07/Sutton\\_Sposito\\_humic\\_structure\\_EST05.pdf](http://www.uvm.edu/pss/pss264/lectures07/Sutton_Sposito_humic_structure_EST05.pdf)
45. Tahir M. M., Khurshid M., Khan M. Z., Abbasi M. K., Kazmi M. H., Lignite-Derived Humic Acid Effect on Growth of Wheat Plants in Different Soils, *Pedosphere* 21(1): 124–131, 2011
46. Tan K.H. *Humic matter in soil and the environment*. New York, NY: Dekker, 2003
47. Tipping E., Hurley M. A., 1992, *A unifying model of cation binding by humic substances*, *Geochimica et cosmochimica Acta* vol. 56, pag. 3627-3641
48. Zoja Vlckova, Laurent Grasset, Barbora Antosova, Miloslav Pekar, Jiri Kucerik, *Lignite pre-treatment and its effect on bio-stimulative properties of respective lignite humic acids*, *Soil Biology & Biochemistry* 41 (2009) 1894–1901;

**Indicatori de proces si de rezultat**

	Denumirea indicatorilor	UM/an	
Indicatori de proces	Numarul de proiecte realizate în parteneriat international	No.	1
	Mobilitati interne	Luna x om	0.61
	Mobilitati internationale	Luna x om	-
	Valoarea investitiilor în echipamente pentru proiecte	Mii lei	8.494
	Numarul de întreprinderi participante	No.	1
	Numarul de IMM participante	No.	1
Indicatori de	Numarul de articole publicate sau acceptate spre publicare în fluxul stiintific principal international	No.	-
	Number of articles published in journals indexed AHCI or ERIH Category A or B (applies to the Humanities only)	No.	-
	Number of chapters published in collective editions, in major foreign languages, at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)		-
	Number of books authored in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)		-
	Number of books edited in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)		-
	Factorul de impact relativ cumulat al publicatiilor publicate sau acceptate spre publicare		-
	Numarul de citari normalizat la domeniu al publicatiilor	No.	-
	Numarul de cereri de brevete de invenție înregistrate (registered patent application), în urma proiectelor, din care:	No.	-
	-naționale (în România sau în altă țară);	No.	-
	La nivelul unei organizații internaționale (EPO/ PCT/ EAPO/ ARIPO/ etc.)*	No.	-
	Numarul de brevete de invenție acordat (granted patent), în urma proiectelor, din care:	No.	-
	-naționale (în România sau în altă țară);	No.	-
	La nivelul unei organizații internaționale (EPO/ PCT/ EAPO/ ARIPO/ etc.)*	No.	-
	Veniturile rezultate din exploatarea brevetelor și a altor titluri de proprietate intelectuala	Mii lei	-
	Veniturile rezultate în urma exploatarii produselor, serviciilor și tehnologiilor dezvoltate	Mii lei	-
	Ponderea contribuției financiare private la proiecte	%	3,57
	Valoarea contribuției financiare private la proiecte	Mii lei	5,0

**Nota:** La completarea acestor indicatori se va tine seama de domeniul de cercetare si de obiectivele proiectului. Acesti indicatori se vor completa acolo unde este cazul.