



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00724**

(22) Data de depozit: **15.09.2009**

(41) Data publicării cererii:  
**30.06.2011** BOPI nr. **6/2011**

(71) Solicitant:  
• **FILIPESCU LAURENȚIU**,  
STR. SIRENELOR NR.10-20, SC.B, AP.19,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• **ȘTEFAN AURA DANA**, SAT STRAOȘTI  
NR.106, COMUNA DRAGODANA, DB, RO;  
• **CIRJALIU MURGEA MARINA**,  
SAT BOGDĂNEȘTI, COMUNA OTEȘANI,  
VL, RO

(72) Inventatori:  
• **FILIPESCU LAURENȚIU**,  
STR. SIRENELOR NR.10-20, SC.B, AP.19,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• **ȘTEFAN AURA DANA**, SAT STRAOȘTI  
NR.106, COMUNA DRAGODANA, DB, RO;  
• **CIRJALIU MURGEA MARINA**,  
SAT BOGDĂNEȘTI, COMUNA OTEȘANI,  
VL, RO

## (54) **PROCEDEU DE FABRICARE A FLUIDELOR NUTRITIVE DUALE CU ACȚIUNE BIOLOGICĂ MULTIPLĂ**

### (57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un procedeu de fabricare a fluidelor nutritive duale, aplicabile foliar, cu acțiune biologică multiplă, dintr-un prim fluid A, formulat ca îngrășământ foliar azotos, din azot amidic, saturat cu săruri de calciu și magneziu ale acizilor carboxilici alifatici cu masă moleculară mică, și un al doilea fluid B, formulat ca amestec emulsionat între un îngrășământ lichid NPK și o soluție alcoolică ce conține naftenați și

oleați superbazici de amoniu și potasiu, alături de micronutrienți. Pentru compatibilizare, cele două fluide conțin tenside neionice, antispumanți și aditivi pentru controlul pH-ului și al vitezei de carbonatare.

Revendicări: 3

Figuri: 1



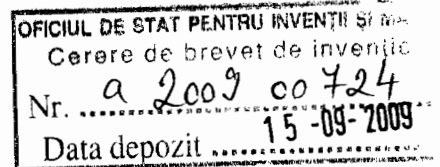
## PROCEDEU DE FABRICARE A FLUIDELOR NUTRITIVE DUALE CU ACȚIUNE BIOLOGICĂ MULTIPLĂ

Autori:

Laurentiu Filipescu

Aura Dana Stefan

Cirjaliu-Murcea Marina Elena



Invenția se referă la un procedeu de fabricare a două fluide nutritive complementare, aplicabile foliar, succesiv sau în amestec, după diluare cu apă dură. Primul fluid este un îngrășământ foliar azotos (conține ca macronutrient azotul amidic) saturat cu sărurile de calciu și magneziu (mezonutrienții) ale acizilor carboxilici alifatici cu masă moleculară mică (stimulatori de creștere), conținând micronutrienți sub forma complexilor ionici cu urea, respectiv tenside neionice și antispumanți pentru compatibilizarea cu cel de al doilea fluid complementar sau cu alte clase de substanțe aplicabile foliar ca fungicizii sau stimulatorii de creștere. Cel de al doilea fluid este un amestec emulsionat între un îngrășământ lichid NPK (macronutrienții se găsesc sub formă de compuși complet asimilabili) și o soluție alcoolică conținând naftenaii și oleaii superbazici de amoniu și potasiu (stimulatori de creștere și fungicizi), alături de micronutrienți sub forma complexilor ionici cu urea sau a naftenaiilor și oleaiilor superbazici (stimulatori de creștere și fungicizi). Pentru compatibilizarea cu primul fluid complementar sau cu alte clase de substanțe aplicabile foliar ca fungicizii sau stimulatorii de creștere, fluidul conține tenside neionice, antispumanți și alte adaosuri pentru controlul alcalinității și a vitezei de carbonatare în aer după diluarea și aplicarea foliară. Componentii acestui fluid hidrolizează la diluarea cu apă dură, iar după carbonatarea cu bioxidul de carbon atmosferic eliberează entitățile biologice active sub formă de micle asociate cu macronutrienții și micronutrienții dispersați ca nanoparticule amorfe, care penetrează ușor cuticula frunzei și membranele celulare. Cele două fluide nutritive, aplicate succesiv sau în amestec furnizează la nivelul frunzei doze echilibrate de macronutrienți, mezonutrienți, micronutrienți, stimulatori de creștere și fungicizi, sub forma unor entități generate direct pe frunză, aflate în relații sinergice, fără pericolul supradozării sau al inducerii dezechilibrelor de asimilație. Cuplarea celor două fluide complementare permite obținerea unui produs nutritiv foliar complet, asimilat de plante printr-un nou mecanism, fără stress-ul salin tipic nutriției foliare și fără pericolul supradozării componentilor biologici activi.

Produsele foliare cunoscute acționează asupra plantei în mod unidirecțional, furnizând acesteia, fie nutrienții ca produși anorganici de sinteză cu sau fără adaosuri organice conținând macro și micronutrienți, fie stimulatorii de creștere sau fungicizi. Mixtarea celor

15-09-2009

trei clase de produse reduce substanțial cheltuielile de aplicare, însă introducerea agenților de compatibilizare poate modifica în limite nerezonabile proprietățile produselor obținute, iar mixtarea este de cele mai multe ori discutabilă sub aspectul eficacității individuale a fiecărei categorii de compuși chimici în amestecul aplicat. Componentii individuali, purtători de elemente nutritive sau de funcții capabile să interfere cu procesele biologice implicate de metabolismul și fiziologia plantei sunt cunoscuți și pot fi regăsiți în formulările uzuale de fluide nutritive cu sau fără adaosuri de biostimulatori sau fungicide. Brevetele US 2005235718, GB 1327092 și IT 1243694 descriu procedeele de chelatizare a microelementelor și de emulsionare compozițiilor anorganice pentru evitarea fitotoxicității la aplicare. În brevetele RO 116080, US 4125395 și US 4243676, naftenatii neutri și superbazici ai cuprului, manganului, fierului, zincului și molibdenului sunt condiționați ca emulsii diluabile cu apa sau ca soluții în uleiuri minerale pentru a exploata funcția acestora de micronutrienți. Din brevetele US 4003994, GB 1532085 și JP 61233606 rezultă că aceiași naftenatii superbazici pot fi condiționați ca fungicizi cu sau fără adaosuri de purtători uzuali ai macronutrienților. Tot ca fungicizi pot fi condiționați acizii oleici, respectiv sărurile acestora cu micronutrienții, cu sau fără adaosuri de naftenatii superbazici și bicarbonați alcalini, conform procedeele descrise de brevetele US5518987, WO 9418831 și JP 57131708. O altă clasă de substanțe active ca fungicide asociate cu macro și micronutrienții uzuali este cea a acizilor carboxilici alifatici și a derivaților acestora. Procedeele de conditionare a compușilor din această clasă sub forma produselor lichide aplicabile foliar sunt descrise de brevetele US 4507142, AU 2169583 și JP 61233606. Principalele dezavantaje ale procedeele descrise mai sus sunt legate de asigurarea stabilității chimice și termice, respectiv a omogenității, atât a concentratului pe durata depozitării, cât și a soluției diluate înainte de aplicare. Chiar și procedeele curente de fabricare a celor mai simple formulări de îngrășămintelor lichide foliare N sau NP includ o fază de stabilizare a micronutrienților cu diverși compuși organici, al căror rol este tocmai acela de a asigura omogenitatea produsului și a evita segregarea sau inertizarea componentelor înainte de aplicare sau după aplicarea soluției diluate pe frunze. Astfel, stabilizarea conținutului de fosfor în produsele foliare NP necesită nu numai utilizarea aditivilor pentru controlul proprietăților fizice, ci și reglarea fină a pH-ului într-un interval îngust de variație, conform procedeele descrise de brevetele US 6929673, EP1386897 și CA 1250445. Mai mult, introducerea calciului și magneziului ca mezonutrienți în formula produsului foliar exclude fosforul și o parte din micronutrienți, iar compatibilizarea cu fungicidele și stimulatorii de creștere este practic compromisă. Sortimentele NP și NPK disponibile pe piața îngrășămintelor foliare nu sunt compatibile cu adaosurile de substanțe organice sau anorganice conținând calciu și magneziu în formă ionică, mezonutrienți utili în

15-09-2009

procesele de creștere a plantelor, și, cu atât mai puțin, a biostimulatorilor și fungicidelor. Dezavantajul major al tuturor sortimentelor de fluide nutritive aplicabile foliar, descrise mai sus, constă formularea rapoartelor între componenții activi mai mult în acordanță cu proprietățile fizice specifice produselor foliare și mai puțin în concordanță cu capacitatea plantei de a le absorbi prin frunze și a le metaboliza. Variantele alternative de aplicare secvențială a două sau mai multor sortimente pentru a furniza o formulă nutritivă completă, conform brevetului RO 120064, pot soluționa problema disponibilizării pe frunză a tuturor entităților active cerute de plantă. Însă, acest mod de aplicare prezintă un avantaj discutabil, întrucât, principial, toate fluidele aplicate ar trebui să acționeze simultan și să creeze sinergii în vederea reducerii stress-ului salin provocat la nivelul frunzei. Pe de altă parte, aplicarea separată a mai multor fluide implică costuri prohibitive.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele îngrășămintelor foliare cu conținut de macro și micronutrienți, respectiv cu conținut de nutrienți, biostimulatori și fungicide, prin aceea toți componenții activi sunt încorporați în două fluide complementare conținând toți macronutrienții, o parte din mezonutrienții și micronutrienții cunoscuți, emulsionați de componenții cu rol de stimulatori de creștere și fungicizi, astfel încât după diluarea și mixtarea celor două fluide complementare se obține ca produs de hidroliză parțială o emulsie diluată aplicabilă foliar, în care rapoartele între componenții biologic activi sunt cele compatibile cu nutriția foliară, iar conținutul în componenții biologic activi și raportul între aceștia pot fi reglați în funcție de perioada de vegetație, prin variația raportului apă/concentrat la diluare, a raportului între fluidul 1 și fluidul 2 la amestecare, respectiv prin numărul de aplicări succesive individuale sau în amestec a celor două fluide.

Procedeul, conform invenției, constă în formularea primului fluid nutritiv, denumit în continuare fluid nutritiv A, prin amestecarea, la temperatura 20 - 50 °C, a unei soluții de uree cu concentrația 20 - 50 % cu soluții 1 molare ale sărurilor de calciu și de magneziu ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 - 4 atomi de carbon în moleculă și cu o soluție concentrată conținând bor sub formă de acid boric sau borax, respectiv mangan, zinc, cupru, molibden și fier sub formă de săruri anorganice - azotați sau sulfați - sau, mai bine sub formă de săruri ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 - 4 atomi de carbon în moleculă, astfel încât rapoartele masice azot amidic/ioni calciu și azot amidic/ioni magneziu să fie cuprinse între 5/1 și 15/1, iar rapoartele masice între azotul amidic și oricare dintre micronutrienți să fie cuprins între 100/1 și 600/1. Tensiunea superficială a soluției obținute se reglează la valori cuprinse între 20 și 40 mN/m cu adaosuri de tenside neionice și antispumanți, pH soluției se aduce la valoarea 5,5 - 7,0 cu adaosuri de amoniac, hidroxid sau carbonat de potasiu, monoetanolamina sau trietanolamină, iar în final se diluiază cu apa demineralizată până la un conținut de 30-140 g/l uree.

Procedeul, conform invenției, constă în formularea celui de al doilea fluid nutritiv, denumit în continuare fluid nutritiv B, prin amestecarea, la temperatura 20 - 50 °C, a unei soluții de uree cu concentrația 20 - 50 % cu o soluție de hidroxid de potasiu sau carbonat de potasiu cu concentrația 30 - 50% până la atingerea unui raport masic azot amidic/ potasiu 60/40 - 60/80 și cu o soluție 100 - 200 g/l acizi naftenici cu masa moleculară 150 -300 și 100 -200 g/l acizi oleici cu masa moleculară 280 - 340 într-un solvent mixt monoetanol amină - trietanolamină - alcool etilic până la un raport masic azot amidic/ acizi organici 56/60, după care amestecul de reacție bine omogenizat la o temperatură mai mică de 50 °C se neutralizează cu o soluție 1M fosfat monoamoniacal sau monopotasic până la pH 10,0 - 11,0, când se atinge un raport masic azot amidic/ fosfor 56/15 - 56/20. Conținutul de micronutrienți al fluidului B se ajustează prin adaosul unei soluții concentrate conținând bor sub formă de acid boric sau borax, respectiv zinc, cupru, molibden și fier sub formă de săruri anorganice - azotați sau sulfați - sau, mai bine sub formă de săruri ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 - 4 atomi de carbon în moleculă, astfel încât rapoartele masice azot amidic/ioni calciu și azot amidic/ ioni magneziu să fie cuprinse între 5/1 și 15/1, iar rapoartele masice între azotul amidic și oricare dintre micronutrienți să fie cuprins între 100/1 și 600/1. Tensiunea superficială a fluidului obținut se reglează la valori cuprinse între 20 și 40 mN/m cu adaosuri de tenside neionice și antispumanti, iar în final acesta se diluiază cu apa demineralizată până la un conținut de 60-140 g/l uree.

Procedeul, conform invenției, permite fabricarea a două fluide nutritive complementare, stabile pe o perioadă nedefinită de depozitare în recipiente ermetic închise, aplicabile succesiv sau în amestec după diluare în proporție de 10 părți fluid B/ 1 parte fluid A până la 10 părți fluid B/ 3 părți fluid A, astfel încât raportul N/P/K să poată fi variat în proporțiile cerute de plantă în diverse faze de vegetație, iar rapoartele NPK/micronutrienți, NPK/mezonutrienți, NPK/stimulatori de creștere și NPK/ fungicizi să poată fi variate în limite suficient de largi pentru a asigura asimilarea completă a tuturor nutrienților și acțiunea sinergică a celorlalte clase de produse utile creșterii plantei.

Procedeul, conform invenției, constă în formularea inițială a unui solvent comun, alcătuit din apă, uree, tenside neionice și antispumanti, capabil să dizolve succesiv toți componenții anorganici și organici ai celor două fluide nutritive complementare, după o schemă definită de dozare a fiecărui component în parte sau a fiecărei clase de componenți în parte, până la atingerea compoziției particulare a fiecăruia din cele două fluide nutritive, astfel încât rapoartele molare N/P/K să poată lua orice valoare de la 10 - 0,6 - 1 până la 1 - 0,6 - 2, la o concentrație totală a azotului amidic de maxim 4 moli/litru.

Procedeul, conform invenției, utilizează clase de substanțe, așa cum sunt naftenații și oleații superbazici emulsionți, a căror proprietăți fundamentale permit solubilizarea completă a purtătorilor uzuali de macro, mezo și micro nutrienți în fluide multifazice, capabile să genereze proprietățile tipice produselor foliare, cum ar fi aderența, capacitatea de dispersie pe suprafețele foliare aplicate, puterea de penetrație a cuticulei frunzei și a membranelor celulare la o concentrație convenabilă și la un pH moderat, stabilitatea chimică și compatibilitatea cu apele dure la diluare, indiferent de natura și concentrația componentelor saline.

Procedeul, conform invenției, permite reglarea pH-ului la valori convenabile în intervalul 5,5 -7,0 pentru fluidul A și 10,0 – 11,0 pentru fluidul B, independent de raportul azot/fosfor/potasiu, concentrația și compoziția finală pe componente a celor două fluide, astfel încât pragul de hidroliză al amestecurilor de oleați și naftenați superbazici să se atingă prin simpla diluare a fluidului B cu apă dură până la un raport masic 1/400, atât în cazul aplicării directe a acestuia, cât și în cazul aplicării amestecurilor din cele două fluide diluate în prealabil.

Procedeul, conform invenției, permite hidroliza și carbonatarea parțială sau completă a amestecurilor de oleați și naftenați superbazici, respectiv carbonatarea parțială a compușilor alcalini conținând ionii potasiu și amoniu direct pe frunză la aplicarea fluidului B diluat până la un raport masic 1/400 sau a amestecurilor celor două fluide diluate înainte de amestecare până la rapoarte masice 1/100, procese în urma cărora entitățile biologice active sunt generate sub formă de micle asociate cu macronutrienții dispersați ca nanoparticule amorfe, metabolizate de frunză fără stress-ul salin tipic nutriției foliare și fără pericolul supradozării componentelor biologice activi.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unor fluide nutritive cu formulă variabilă N – P – K, astfel încât prin simpla amestecare a fluidului A cu fluidul B în diverse proporții pot fi preparate sortimente bogate în azot specifice pentru perioadele de creștere vegetativă a plantelor și sortimente bogate în potasiu specifice perioadelor de maturare și coacere a recoltelor;
- prin corelarea factorilor de compoziție și a factorilor de control a proprietăților fizice ale emulsiei hidrolizate prin diluare cu apă dură și carbonatare naturală pe frunze, cele două fluide complementare furnizează în doze echilibrate un amestec nutritiv complet (macronutrienți, mezonutrienți, micronutrienți, stimulatori de creștere și fungicizi), distribuit uniform pe suprafața frunzelor sub forma unei pelicule aderente, în care efectul rapoartelor NPK/micronutrienți,

NPK/mezonutrienți, NPK/stimulatori de creștere și NPK/ fungicizi este maximizat de sinergia componentelor biologice active;

- prin posibilitățile largi de ajustare a tensiunii superficiale și a pH-ului fără a afecta compoziția și raportul între componenți, entitățile cu acțiune nutritivă, biostimulatoare și fungicidă sunt generate într-o formă activată după aplicarea propriu zisă, astfel încât acțiunea acestora se manifestă fără stress-ul salin tipic produselor foliare, iar probabilitatea supradozării este exclusă, întrucât pelicula organică a produșilor de hidroliză eliberează progresiv entitățile active pe măsura consumului acestora la nivel foliar;
- ambele fluide nutritive sunt independent compatibile cu toate clasele de stimulatori de creștere și fungicizi, precum și cu toate clasele de îngrășăminte lichide N și NK, ridicând valoarea nutritivă a acestora prin aportul de macro, mezo și micronutrienți, de stimulatori de creștere și de compuși cu proprietăți fungicide.

Se dau în continuare 8 exemple care ilustrează invenția:

Exemplul 1. O cantitate de 400 grame soluție de uree 30% în apă demineralizată se încălzește la 40-50°C și, sub agitare, se amestecă cu 20 ml soluție apoasă 100g/l alcoolipolietoxilați cu 6 și 9 grupări etoxilice în moleculă, 0,1 ml antispumant siliconic soluție 10% în alcool etilic și 13,0 grame azotat de mangan soluție apoasă 50%, obținându-se solventul pentru prepararea fluidului A, denumit intermediarul 1. În 500 ml apă demineralizată, la 60 -70 °C, se dizolvă 45,8 grame acid boric, 36,4 grame azotat de zinc cristalizat cu 6 molecule de apă de cristalizare și 3,7 grame molibdat de amoniu, apoi amestecul se aduce la un volum de un litru cu apă demineralizată, obținându-se soluția de micronutrienți denumită intermediarul intermediarul 2. Se amestecă întreaga cantitate de intermediar 1 cu 50 ml intermediar 2 până la omogenizare și apoi se adaugă lent 200 ml soluție 1M acetat de magneziu și 200 ml formiat de calciu. După omogenizare și agitare timp de 15 minute pentru desăvârșirea reacțiilor chimice, amestecul se diluează cu apă demineralizată până la 1 litru sau până la densitatea 1,045 g/ml, obținându-se Fluidul A. pH-ul fluidului A se reglează la valoarea 5,5 -7,0 cu o soluție diluată de amoniac în apă demineralizată. Fluidul A are concentrația 120 g/l uree, 8,0 g/l  $\text{Ca}^{2+}$  (ca formiat), 4,8 g/l  $\text{Mg}^{2+}$  (ca acetat), 0,4 g/l B (ca acid boric), 0,4 g/l  $\text{Zn}^{2+}$ , 0,1 g/l  $\text{Mn}^{2+}$  și 0,1 g/l Mo (ca molibdat de amoniu) și 2-4 g/l alți componenți.

Exemplul 2. O cantitate de 400 grame soluție de uree 30% în apă demineralizată se încălzește la 40-50°C și, sub agitare, se amestecă cu 20 ml soluție apoasă 100g/l alcoolipolietoxilați cu 6 și 9 grupări etoxil în moleculă, 0,1 ml antispumant siliconic soluție 10% în alcool etilic și 2 ml soluție apoasă de azotat de cupru 200 g/l cupru metalic,



obținându-se solventul pentru prepararea fluidului B1, denumit intermediarul 3. Intermediarul 4 se prepară prin amestecarea și omogenizarea la 50-60 °C a 30 grame acizi naftenici cu masa moleculară 150 -300, 30 grame acizi oleici cu masa moleculară 280 – 340, 20 grame monoetanolamină, 25 grame trietanolamină și 50 grame alcool etilic. Intermediarul 3 se amestecă până la completa omogenizare cu 140 grame soluție hidroxid de potasiu 40%, după care se adaugă integral intermediarul 4. Amestecul de reacție este agitat timp de 30 minute pentru desăvârșirea reacțiilor chimice și pentru formarea emulsiei naftenailor și oleailor superbazici de potasiu. Reacția este încheiată atunci când lichidul devine transparent. Apoi, în emulsia formată, răcită la 35-40 °C, se adaugă lent sub agitare intensă 272 grame soluție 30% fosfat monopotasice și 50 ml din intermediarul 2, preparat ca în exemplul 1, conținând micronutrienții. După limpezirea completă a emulsiei, amestecul se diluează cu apa demineralizată până la 1 litru sau până la densitatea 1,100 g/ml, obținându-se Fluidul B1. pH-ul fluidului B se reglează la valoarea 10,0 – 10,5 prin adaosuri de soluție diluată de amoniac în apă demineralizată sau de acid ortofosforic 10%. Fluidul B1 are concentrația 120 g/l uree, 18,4 g/l P (ca ortofosfat), 62,4 g/l K<sup>+</sup>, 0,4 g/l B (ca acid boric), 0,4 g/l Zn<sup>2+</sup>, 0,4 g/l Cu<sup>2+</sup>, 0,1 g/l Mo (ca molibdat de amoniu), 30 g/l acizi naftenici, 30 g/l acizi oleici, 20 g/l monoetanolamină, 25 g/l trietanolamină și 2-4 g/l alți componenți.

Exemplul 3. O cantitate de 100 grame soluție de uree 30% în apă demineralizată se încălzește la 40-50°C și, sub agitare, se amestecă cu 20 ml soluție apoasă 100g/l alcoolipolietoxilați cu 6 și 9 grupări etoxil în moleculă, 0,1 ml antispumant siliconic soluție 10% în alcool etilic și 2 ml soluție apoasă de azotat de cupru 200 g/l cupru metalic, obținându-se solventul pentru prepararea fluidului B2 denumit intermediarul 5. Intermediarul 4 se prepară ca în exemplul 2. Intermediarul 5 se amestecă până la completa omogenizare cu 552 grame soluție carbonat de potasiu 50%, după care se adaugă integral intermediarul 4. Amestecul de reacție este agitat timp de 60 minute pentru desăvârșirea reacțiilor chimice și pentru formarea emulsiei naftenailor și oleailor superbazici de potasiu. Reacția este încheiată atunci când lichidul devine transparent. Apoi, în emulsia formată, răcită la 35-40 °C, se adaugă lent sub agitare intensă 272 grame soluție 30% fosfat monopotasice și 50 ml din intermediarul 2, preparat ca în exemplul 1, conținând micronutrienții. După limpezirea completă a emulsiei, amestecul se diluează cu apa demineralizată până la 1 litru sau până la densitatea 1,170 g/ml, obținându-se Fluidul B2. pH-ul fluidului B2 se reglează la valoarea 10,0 – 10,5 prin adaosuri de soluție diluată de amoniac în apă demineralizată sau de acid ortofosforic 10%. Fluidul B are concentrația 60 g/l uree, 18,4 g/l P (ca ortofosfat), 78,0 g/l K<sup>+</sup>, 0,4 g/l B (ca acid boric), 0,4 g/l Zn<sup>2+</sup>, 0,4 g/l Cu<sup>2+</sup>, 0,1 g/l Mo (ca molibdat de amoniu), 30 g/l



15-09-2009

acizi naftenici, 30 g/l acizi oleici, 20 g/l monoetanolamină, 25 g/l trietanolamină și 2-4 g/l alți componenți.

Exemplul 4. Se diluează fluidele A, preparat ca în exemplul 1, B1, preparat ca în exemplul 2 și B2, preparat ca în exemplul 3, cu apă dură, aproximativ 10°Ge, în proporție de 1/100 și 1/200 și se carbonatează până la pH 7,5-8,5. Fluidul A formează o soluție carbonată stabilă, care nu separă compuși cristalini sau amorfii după 7 zile de staționare în aer liber la temperatura mediului ambiant. Fluidul B formează o emulsie stabilă după 7 zile de staționare în aer liber la temperatura mediului ambiant, fără separarea compușilor cristalini/amorfii sau separarea unei a doua faze lichide, deși formarea micelilor naftenailor superbazici și a particulelor amorfe ale combinațiilor anorganice este vizibilă. Variația dimensiunii particulelor în emulsia diluată și carbonată a fluidului B1 în funcție de rata de diluare este prezentată în figura 1. Acest exemplu ilustrează stabilitatea lichidelor aplicate foliar între momentul diluării și momentul aplicării, precum și mecanismul de formare a peliculei stabile pe suprafața foliară.

Exemplul 5. Fluidele nutritive A și B1 se diluează cu apă dură, aproximativ 10°Ge, în proporție de 1/100, fără a se carbonata ca în exemplul 4. Cele două soluții diluate se amestecă rapid, în proporțiile A(1/100)/B1(1/100): 1/9, 2/8 și 3/10, sub agitare moderată. Emulsiile rezultate rămân stabile după 7 zile, de staționare în aer liber la temperatura mediului ambiant, fără separarea unei a doua faze lichide sau precipitarea sărurilor de calciu sau magneziu, deși formarea micelilor naftenailor superbazici și a particulelor amorfe ale combinațiilor anorganice este vizibilă. Acest exemplu ilustrează compatibilitatea celor două fluide între ele.

Exemplul 6. Fluidul A concentrat se amestecă cu îngrășământul UAN concentrat în proporțiile: fluid A/ îngrășământ UAN: 1/9, 3/17, 5/5, 7/3 și 9/1. Soluțiile rezultate sunt limpezi. Diluarea cu apă dură și carbonatarea nu destabilizează soluțiile celor două tipuri de fluide nutritive. Acest exemplu ilustrează compatibilitatea fluidului A cu îngrășământul lichid UAN, respectiv posibilitatea de a mări eficacitatea îngrășământului lichid UAN aplicat foliar prin îmbogățirea cu micronutrienți și compuși asimilabili de calciu și magneziu.

Exemplul 7. O cantitate de 1 litru de îngrășământ lichid UAN se amonizează cu amoniac gazos sau cu soluție amoniacală 20% în apă dură până la un pH 10,5 -11. Apoi, îngrășământul lichid UAN amonizat se amestecă în proporție de 100 părți UAN/ 5 părți fluid nutritiv B. Se obține o emulsie stabilă limpede, care hirolizează la diluarea cu apă dură în proporție mai mare de 1/100, formând un fluid emulsionat aplicabil foliar. Acest exemplu ilustrează compatibilitatea fluidului B cu îngrășământul lichid UAN, respectiv posibilitatea de a mări eficacitatea îngrășământului lichid UAN aplicat foliar prin aportul de macro, mezo și micronutrienți, stimulatori de creștere și compuși cu proprietăți fungicide.

Exemplul 8. Fluidele nutritive complementare A și B au fost aplicate la fertilizarea foliară a culturile de măr din soiul Idared, după schema tratamente succesive la interval de 24 ore, mai întâi cu produsul A și apoi cu produsul B, soluții diluate cu apă dură în proporție de 1/100. Datele experimentale sunt prezentate în tabelele 1 și 2. Din tabelul 1 rezultă că aplicarea fluidelor nutritive duale conduce la cel mai mare raport între fructele rămase după căderea fiziologică și fructele legate. Acest raport crește atunci când tratamentul foliar este asociat cu aplicarea îngrășămintelor azotoase la sol. Mai mult, efectul stimulator de creștere este selectiv fața de fructe în raport cu creșterile vegetative asociate cu dezvoltarea lăstarilor anuali. Din același tabel se observă că produsul de comparație, conținând nutrienți și biostimulatori, are performanțe inferioare fluidelor nutritive duale, prin aceea că la produsul de comparație stimulatorul de creștere acționează în egală măsură și asupra dezvoltării lăstarilor anuali și asupra dezvoltării fructelor că număr și ca masă (v. tabelul 2). Din tabelul 2 rezultă aplicarea fluidelor nutritive duale conduce la cea mai mare producție (exprimată în tone/ha) și la fructele cu dimensiunea cea mai mare. Asocierea tratamentului foliar cu aplicarea îngrășămintelor azotoase la sol are efecte pozitive semnificative din punctul de vedere al producției dimensiunii fructelor. Exprimând calitatea merelor numai prin indicatorul de culoare specifică, din tabelul 2 se observă că tratamentul foliar cu fluidele nutritive duale accelerează procesul de degradare a clorofilei și de conversie a produșilor de degradare în antocianine.

Rezultatele, prezentate în tabelele 1 și 2, precum și alte rezultate obținute pe loturi experimentale la culturile de legume, demonstrează eficacitatea fluidelor nutritive duale aplicate după varianta din exemplul 8 sau după o variantă cu mixtarea celor două fluide după diluare, în toate condițiile de aplicare, cu sau fără aportul de îngrășămintă NPK la sol. Sporurile de producție și sporurile cuantificate din indicatorii de calitate sunt reale și justifică rentabilitatea utilizării acestor fluide.

Tabelul 1. Rezultate colectate în perioada de creștere vegetativă

| Parametrul<br>Varianta                                                                                  | Numărul<br>total de flori<br>/ pom | Numărul<br>total de<br>fructe<br>legate/pom | Numărul total de<br>fructe după<br>căderea<br>fiziologică/pom | Lungimea<br>lăstarilor<br>anuali, cm |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Varianta 1 (martor<br>netratat)                                                                         | 556                                | 236                                         | 106                                                           | 54,7                                 |
| Varianta 2 (martor<br>tratat cu îngrășămintă<br>azotoase la sol)                                        | 482                                | 301                                         | 129                                                           | 54,6                                 |
| Varianta 3 (tratat cu<br>fluidele nutritive<br>duale)                                                   | 487                                | 248                                         | 166                                                           | 54,4                                 |
| Varianta 4 (tratat cu<br>îngrășămintă azotoase<br>la sol și cu fluidele<br>fluidele nutritive<br>duale) | 596                                | 264                                         | 181                                                           | 58,6                                 |
| Varianta 5 (tratat cu<br>produs foliar de<br>comparație conținând<br>nutrienți și<br>biostimulatori)    | 523                                | 201                                         | 148                                                           | 73,0                                 |

Tabelul 2. Rezultate colectate în perioada de recoltare

| Parametrul<br>Varianta                                                                       | Cantitatea de mere<br>recoltate, tone / ha | Masa medie a<br>fructelor, g/fruct | Fracția din<br>suprafața totală<br>acoperită de<br>culoarea roșie, % |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Varianta 1 (martor netratat)                                                                 | 38,4                                       | 140                                | 10                                                                   |
| Varianta 2 (martor tratat cu<br>îngrășăminte azotoase la<br>sol)                             | 47,2                                       | 146                                | 30                                                                   |
| Varianta 3 (tratată cu<br>fluidele nutritive duale)                                          | 65,2                                       | 154                                | 80                                                                   |
| Varianta 4 (tratată cu<br>îngrășăminte azotoase la<br>sol și cu fluidele nutritive<br>duale) | 79,1                                       | 194                                | 70                                                                   |
| Varianta 5 (tratată cu produs<br>foliar conținând nutrienți și<br>biostimulatori)            | 48,9                                       | 147                                | 40                                                                   |

## **Bibliografie**

1. AU 2169583, 1984;
2. CA 1250445, 1989;
3. EP 0968981, 2000;
4. EP1386897, 2004;
5. GB 1.327.092, 1973;;
6. GB 1.520.752, 1978;
7. GB 1.532.085, 1978;
8. IT 1243694, 1994;
9. JP 57131708, 1982;
10. JP 61233606, 1986;
11. RO 120064, 2005;
12. RO 116080, 2000;
13. US 3.661.550, 1972;
14. US 3.854.923, 1974;
15. US 4003994, 1977;
16. US 4.125.395, 1978;
17. US 4.243.676, 1981;
18. US 4.652.294, 1987;
19. US 4507142, 1985;
20. US 5.199.967, 1993;
21. US 5.435.822, 1995;
22. US 5518987, 1996;
23. US 6929673, 2005;
24. US 2005235718, 2005;
25. WO 9418831, 1994

## REVENDICĂRI

1. Procedeu de fabricare a fluidului nutritiv dual A cu acțiune biologică multiplă, caracterizat prin aceea că, în urma amestecării, la temperatura 20 - 50 °C, a unei soluții de uree cu concentrația 20 - 50 % cu soluții 1 molare ale sărurilor de calciu și de magneziu ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 – 4 atomi de carbon în moleculă și cu o soluție concentrată conținând molibden sub formă de molibdat de amoniu și bor sub formă de acid boric sau borax, respectiv mangan, zinc, cupru, și fier sub formă de săruri anorganice - azotați sau sulfati – sau, mai bine sub formă de săruri ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 – 4 atomi de carbon în moleculă, astfel încât rapoartele masice azot amidic/ioni calciu și azot amidic/ioni magneziu să fie cuprinse între 5/1 și 15/1, iar rapoartele masice între azotul amidic și oricare dintre micronutrienți să fie cuprins între 100/1 și 600/1, se obține un concentrat emulsionat a cărui tensiune superficială se reglează la valori cuprinse între 20 și 40 mN/m cu adaosuri de tenside neionice și antispumanti, iar pH-ul concentratului se aduce la valoarea 5,5 - 7,0 cu adaosuri de amoniac, hidroxid sau carbonat de potasiu, monoetanolamina sau trietanolamină, după care concentratul se diluiază cu apa demineralizată până la un conținut de 30-140 g/l uree, rezultând un produs stabil, diluabil cu apa dură în orice proporție, capabil să exercite o acțiune combinată de nutrient foliar, biostimulator și fungicid în urma aplicării în doze moderate pe întreaga perioadă de vegetație a cerealelor, legumelor și pomilor fructiferi.

2. Procedeu de fabricare a fluidului nutritiv dual B cu acțiune biologică multiplă, caracterizat prin aceea că, în urma amestecării, la temperatura 20 - 50 °C, a unei soluții de uree cu concentrația 20 - 50 % cu o soluție de hidroxid de potasiu sau carbonat de potasiu cu concentrația 30 - 50% până la atingerea unui raport masic azot amidic/ potasiu 60/40 – 60/80 și cu o soluție 100 - 200 g/l acizi naftenici cu masa moleculară 150 -300 și 100 -200 g/l acizi oleici cu masa moleculară 280 – 340 într-un solvent mixt monoetanol amină – trietanolamină – alcool etilic până la un raport masic azot amidic/ acizi organici 56/60, omogenizarea amestecului de reacție la o temperatură mai mică de 50 °C și neutralizarea cu o soluție 1M fosfat monoamoniacal sau monopotasic până la pH 10,0 – 11,0, când se atinge un raport masic azot amidic/ fosfor 56/15 – 56/20, urmată de amestecarea cu o soluție conținând molibden sub formă de molibdat de amoniu și bor sub formă de acid boric sau borax, respectiv mangan, zinc, cupru, și fier sub formă de săruri anorganice - azotați sau sulfati – sau, mai bine sub formă de săruri ale acizilor carboxilici alifatici cu 1 – 4 atomi de carbon în moleculă, astfel încât rapoartele masice azot amidic/ioni calciu și azot amidic/ ioni magneziu să fie cuprinse între 5/1 și 15/1, iar rapoartele masice între azotul amidic și oricare dintre micronutrienți să fie cuprins între 100/1 și 600/1, se obține un concentrat emulsionat a cărui

tensiune superficială se reglează la valori cuprinse între 20 și 40 mN/m cu adaosuri de tenside neionice și antispumanti, iar în final concentratul se diluiază cu apa demineralizată până la un conținut de 60-140 g/l uree, rezultând un produs stabil, diluabil cu apa dură în orice proporție, capabil să exercite o acțiune combinată de nutrient foliar, biostimulator și fungicid în urma aplicării în doze moderate pe întreaga perioadă de vegetație a cerealelor, legumelor și pomilor fructiferi.

3. Procedeu de fabricare a două fluide nutritive complementare A și B cu acțiune biologică multiplă aplicabile foliar, caracterizat prin aceea că, datorită solventului comun utilizat la formularea acestor fluide și a unui complex de compatibilizare bazat pe sinergia componentelor selectați ca purtători de substanță biologic activă și a tensidelor folosite pentru controlul proprietăților fizico-chimice, în urma amestecării celor două fluide după diluarea lor cu apă dură se obține un produs reactiv cu bioxidul de carbon atmosferic, capabil să genereze la suprafața foliară entități active în stare născândă cu dimensiuni nanometrice a căror acțiune biologică combinată permite furnizarea simultană la suprafața frunzei a macronutrienților NPK, mezonutrienților calciu și magneziu, micronutrienților molibden, bor, mangan, zinc, cupru și fier, precum și a biostimulatorilor și fungicidelor sub forma hidrolizatelor carbonatate ale naftenatilor și oleatilor superbazici de potasiu, amoniu, calciu, magneziu, cupru, zinc, mangan și fier.



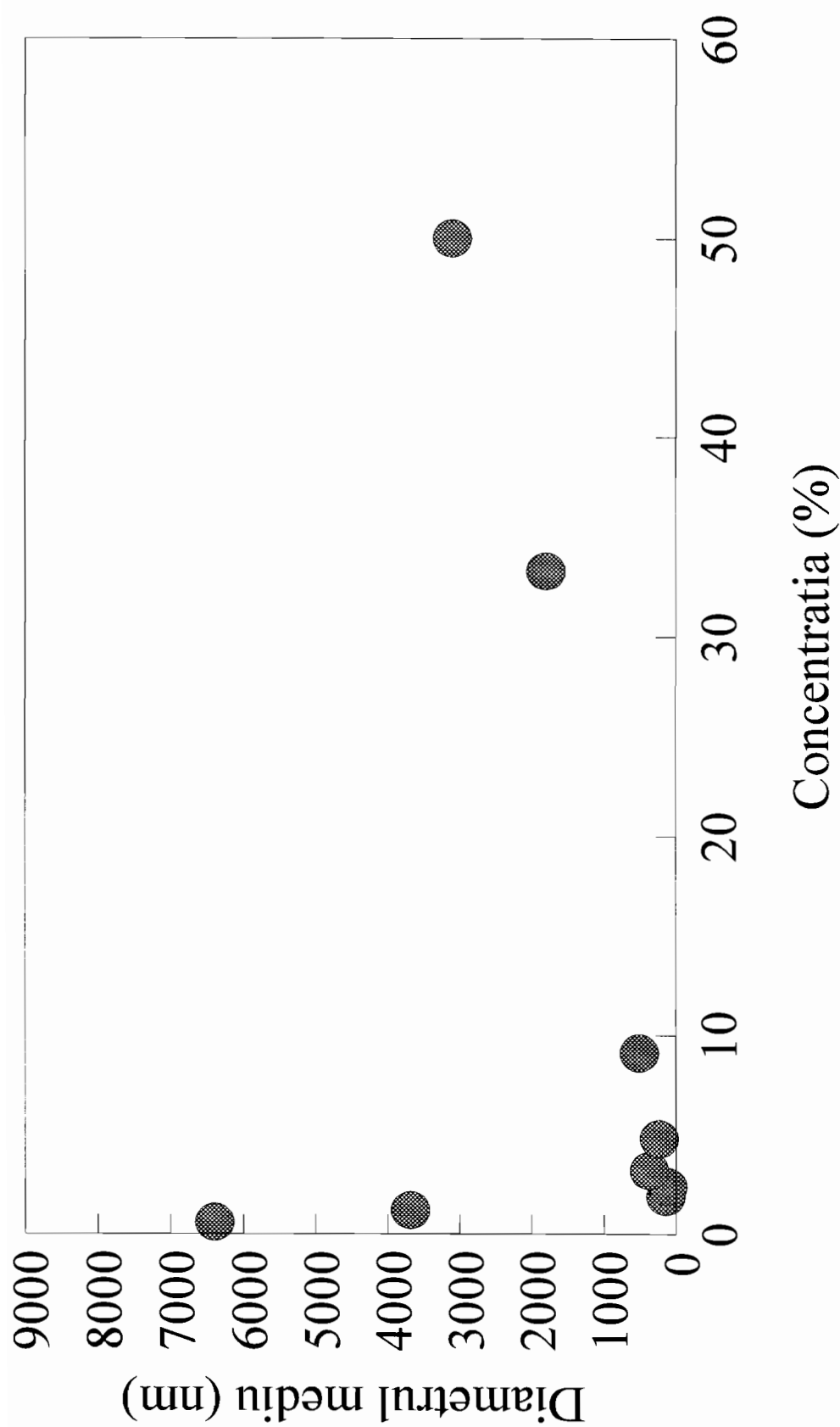


Figura 1. Dimensiunea particulelor hidrolizatului Amokem Dual B în functie de rata de diluare