



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00887

(22) Data de depozit: 27.11.2012

(41) Data publicării cererii:
30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(71) Solicitant:
• TESO SPEC S.R.L., STR. MUNCII NR. 53,
PARTER, FUNDULEA, CL, RO

(72) Inventatori:
• VLĂDULESCU CONSTANTIN MARIUS,
STR. VORONEȚ NR.3, BL.D4, SC.1, ET.1,
AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• OANCEA FLORIN, STR. PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO

(54) COMPOZIȚIE DE ADJUVANT AGRICOL ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de adjuvant agricol, destinată creșterii performanțelor produselor agrochimice aplicate prin stropire, care se adaugă în amestecurile efectuate în rezervorul echipamentelor de tratament, și la un procedeu de obținere a acestei compoziții, utilizând materii prime din surse regenerabile. Compoziția conform invenției este alcătuită din 42,1...54,8 părți de esteri etilici ai acizilor grași din ulei de rapiță sau floarea-soarelui, sau 64,1 părți de esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, 10,1...17,0 părți alcool etilic, 3,9...6,4 părți glicerol, 2,5...4,4 părți trigliceride, 10,4...30 părți emulsifianti, reprezentați de lecitină lichidă din soia, sau lecitină lichidă din soia

și MOA-9, eter de alcool gras cu polioxiolenă, sau laurilsulfat de amoniu, eventual 1,2 părți hidroxid de potasiu, sau 0,95 părți acetat de potasiu, sau 6,4 părți oleat de potasiu, apă 0,5...1,7 părți, diferența până la 100 unități fiind substanțe nesaponificabile și săruri de acizi grași, sau acizi grași liberi și săruri. Procedeu conform invenției constă în folosirea unui exces de alcool într-o reacție de transesterificare, cu menținerea produselor reacției de transesterificare și a excesului de alcool etilic, sau adăugare de alcool etilic, și amestecare cu emulsifianti.

Revendicări: 6



COMPOZITIE DE ADJUVANT AGRICOL SI PROCEDEU DE OBTINERE

Prezenta invenție se referă la o compoziție de adjuvant agricol, destinată creșterii performanțelor produselor agrochimice aplicate prin stropire, care se adaugă ca atare în amestecurile efectuate în rezervorul echipamentelor de tratament, și la un procedeu de obținere a acestei compoziții, utilizând cu precădere materii prime din resurse regenerabile.

Sunt cunoscute mai multe compoziții care, adăugate în amestecurile efectuate în rezervorul echipamentelor de stropit, denumite generic în literatura de specialitate tank mix, cresc performanțele produselor agrochimice aplicate prin pulverizare. Esterii alchilici ai acizilor grași, în special esterii metilici, sub denumirea specifică de ulei vegetal metilat, sunt utilizați ca adjuvanți de stropire datorită activității lor de stimulare a penetrării suspensiilor apoase de produse agrochimice prin cuticula înalt hidrofoabă a plantelor. În compozițiile uzuale de esterii de acizi grași se adaugă surfactanți / emulsifianți, pentru a reduce suplimentar vâscozitatea suspensiilor apoase și tensiunea superficială dintre picăturile pulverizate și suprafața frunzelor, îmbunătățind astfel capacitatea de udare și de acoperire a frunzelor. Surfactanții sunt de obicei din categoria celor neionici, uzual etoxilați ai alcoolilor sau ai acizilor grași. De asemenea în compozițiile de adjuvanți de stropire se mai adaugă uzual și agenți de control ai derivei stropirii (driftului), care reduc formarea picăturilor fine cu grad ridicat de dispersie, și agenți de hidratare, care reduc rata de evaporare a apei și a compușilor activi de pe frunze.

Cererea de brevet WO9831223 descrie o compoziție care include esterii de acizi grași, etoxilați ai acizilor grași și un compus terpenic, care mărește suplimentar penetrabilitatea substanțelor active din produsele agrochimice, în special produse de protecția plantelor, prin cuticula plantelor. Cerea de brevet WO9929171 se referă la o compoziție de adjuvant care include un ester al acizilor grași cu alcooli inferiori și o combinație de surfactanți neionici și ionici. Brevetul SUA 6,797,673 revendică o compoziție de adjuvant în care exemplificarea invenției conține ulei vegetal metilat, alcool gras etoxilat / polioxileneter cu formula $H_{23}C_{11}(CH_2CH_2O)_5$ și un agent de control al derivei picăturilor pe bază de lecitină. Cererea de brevet WO2010049070 dezvăluie o compoziție de adjuvant agricol care conține esterii alchilici ai acizilor grași cu 16...22 atomi de carbon, exemplificați prin ulei etilat de floarea-soarelui cu conținut ridicat de acid oleic, surfactanți non-ionici derivați din polioli, exemplificați prin

sorbitan mono/trioleat și C8-C10 alchil poliglucozide, și opțional polioli, reprezentați de glucoză sau sorbitol și/sau siliconi.

Un principal dezavantaj al acestor compoziții obținute cu precădere din materiale naturale provenite din resurse regenerabile este determinat de biodegradabilitatea lor ridicată, care face necesară adăugarea de biocide / conservanți pentru a le asigura stabilitatea la păstrare conform cerințelor și a le menține caracteristicile lor utile, de agenți de favorizare a penetrării cuticulei, surfactanți, agenți de hidratare. Biocidele de sinteză folosite ca agenți de conservare au următoarele dezavantaje: generează costuri suplimentare, ridică preocupări suplimentare referitoare la protecția mediului și împiedică certificarea acestor adjuvanți de stropire rezultați din surse regenerabile cu trasabilitate verificabilă pentru sistemele de agricultură organică. Este nevoie de realizarea unor compoziții cu rezistență intrinsecă la biodegradare. Este de asemenea nevoie de compoziții, care, în afara rezistenței intrinseci la biodegradare, să îmbunătățească suplimentar penetrarea unei varietăți de produse agrochimice în plante, să asigure o reținere superioară și o distribuție mai bună a picăturilor pulverizate pe frunze, reducând concomitent deriva și evaporarea apei și a substanțelor active. Sunt necesare și procedee pentru obținerea unor astfel de compoziții de adjuvanți de stropire care să nu genereze co-produse sau să genereze o cantitate foarte mică de co-produse, și care să aibă consumuri energetice specifice cât mai mici.

Invenția are ca scop soluționarea problemelor tehnice reliefate mai sus, furnizând o compoziție de adjuvant pe bază de esteri ai acizilor grași, care are o rezistență intrinsecă la biodegradare și care prezintă caracteristici superioare de adjuvant de stropire, fiind eficientă atât pentru produsele de protecția plantelor, cât și pentru cele de nutriție și stimulare a plantelor. Un alt obiect al acestei invenții este de a descrie un procedeu de obținere a acestei compoziții, care se desfășoară la temperaturi joase și care nu generează co-produse din procesul de obținere a esterilor acizilor grași prin trans-esterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli inferiori.

Compoziția de adjuvant agricol conform invenției este alcătuită din 42,1...54,8 părți de esteri etilici ai acizilor grași din ulei de rapiță sau floarea-soarelui sau 64,1 părți de esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, 10,1 ...17,0 părți alcool etilic, 3,9...6,4 părți glicerol, 2,5 ...4,4 părți trigliceride, 10,4...30 părți emulsifianți, reprezentați de lecitină lichidă din soia sau lecitină lichidă din soia și MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9) sau laurilsulfat de amoniu, 1,2 părți hidroxid de

potasiu sau 0,95 părți acetat de potasiu sau 6,4 părți oleat de potasiu, apă 0,5 ... 1,7 părți, diferența până la 100 părți fiind substanțe nesaponificabile și săruri de acizi grași sau acizi grași liberi și săruri.

Procedeul conform invenției este alcătuit din următoarele etape:

- ✓ Trans-esterificarea uleiurilor de rapiță și floarea-soarelui cu alcool etilic în exces față de reacția de trans-esterificare în prezență de hidroxid de potasiu sau trans-esterificarea uleiului soia cu alcool metilic în exces față de reacția de trans-esterificare în prezență de hidroxid de sodiu, în autoclavă la 40°C, timp de 8 ore, în atmosferă protectoare de azot;
- ✓ Eliminarea excesului de alcool metilic în cazul trans-esterificării uleiului de soia cu alcool metilic, prin evacuarea lui printr-un condensator răcit cu apă, la început sub acțiunea presiunii formate în timpul reacției și apoi prin purjare cu azot timp de ½ ore, din autoclava încălzită la 80°C
- ✓ Răcirea masei de reacție în care este menținută glicerina și celelalte co-produse ale reacției de trans-esterificare, ca și excesul de alcool etilic, și eventuala neutralizare a excesului de hidroxid de potasiu din amestecul format la trans-esterificarea uleiului de rapiță cu acid acetic sau acid oleic;
- ✓ În cazul neutralizării cu acid acetic menținerea 24 ore pentru formarea unui precipitat în care se regăsește 85,3% din acetatul de potasiu și separarea precipitatului;
- ✓ Înlăturarea excesului de hidroxid de potasiu sau sodiu din masa de reacție rezultată de la trans-esterificarea uleiului de floarea-soarelui sau, respectiv soia, purjată de metanol în cazul trans-metilării uleiului de soia, prin trecere pe coloană cu schimbător cationic puternic Purolite C145H, echilibrată în prealabil cu alcool etilic;
- ✓ Amestecarea produselor intermediare cu agenți surfactanți, lecitină lichidă din soia sau lecitină lichidă din soia și MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9), sau laurilsulfat de amoniu, și omogenizarea lor prin agitare viguroasă pentru a se forma compozițiile de adjuvant agricol.

Aspectele preferate de realizare a procedeului descris mai sus conform invenției sunt:

- Trans-esterificarea uleiului de rapiță cu alcool etilic 200% în exces față de reacția de trans-esterificare pentru a forma masa de reacție (R1), a uleiului de floarea-soarelui cu alcool etilic 130% în exces față de reacția de trans-esterificare

pentru a forma masa de reacție (R2) și a uleiului de soia cu alcool metilic 100% în exces față de reacția de trans-esterificare pentru a forma masa de reacție (R3);

- Neutralizarea a 500 g de masă de reacție (R1) formată la trans-esterificarea uleiului de rapiță cu 7,9 g de acid acetic 99% pentru a forma produsul intermediar (R1.2) sau cu 37 g acid oleic pentru a forma produsul intermediar (R1.3);
- Înlăturarea excesului de hidroxid din 1200 ml masă de reacție (R2) sau (R3) prin trecerea a 1200 ml cu un debit de 20 ml/min, pe o coloană de sticlă cu diametrul de 4 cm cu 250 ml de schimbător cationic puternic Purolite C145H, echilibrată în prealabil cu etanol 99.7% la un debit de 10 ml/min, eliminarea primilor 100 ml și colectarea următorilor 1000 ml ca produs neutru (R2.1) sau, respectiv, (R3.1);
- Amestecarea produselor intermediare cu emulsifianți în următoarele proporții 160 g (R1) cu 20 g emulsifiant lecitină de soia lichidă și 20 g de emulsifiant MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9); $C_{30}H_{62}O_{10}$; HLB 13-14, pentru a obține adjuvantul bazic A1.1, 170 g (R1.2) cu 30 laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic pentru a obține adjuvantul A1.2, 140 g produs (R1.3) cu 60 g lecitină de soia lichidă pentru a obține adjuvantul A1.3, 140 g de produs R2.1 cu 60 g laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic pentru a obține adjuvantul A2, 300 g de produs R3.1 cu 40 g alcool etilic, 30 g emulsifiant lecitină de soia lichidă și 30 g de emulsifiant MOA-9 pentru a obține adjuvantul A3.

Prezenta invenție prezintă următoarele avantaje:

- Asigură formarea unui adjuvant cu rezistență intrinsecă la biodegradare, datorită conținutului de peste 10% alcool etilic, provenit din excesul de la reacția de trans-etilare sau adăugat în procedeul ulterior de obținere, care menține activitatea apei sub nivelul necesar dezvoltării micro-organismelor spoliatoare;
- Furnizează o soluție tehnică de obținere a unor compoziții care prezintă caracteristici superioare de adjuvant de stropire, datorită alcoolului etilic care acționează sinergic cu esterii acizilor grași pentru plastifierea cuticulei plantelor, glicerolului care acționează ca agent de hidratare, reducând viteza de evaporare a apei și a compușilor activi de pe frunze, emulsifianților / surfactanților care îmbunătățesc capacitatea de udare și de acoperire a frunzelor și reduc rata de formare a picăturilor fine cu grad ridicat de dispersie;
- Formează o gamă diversă de adjuvanți agricoli, eficienți atât pentru creșterea performanțelor produselor de protecția plantelor, cât și pentru cele de nutriție și stimulare a plantelor;

- Valorifică co-produsele din procesul de obținere a esterilor acizilor grași prin trans-esterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli inferiori, și în special glicerina, prin menținerea acestora în produsele intermediare și produsul final, cu beneficii pentru activitatea de adjuvant agricol;
- Asigură randamente ridicate ale procesului de trans-esterificare care se desfășoară la temperaturi joase, cu risc redus de peroxidare a acizilor grași (poli)nesaturați și cu consumuri energetice scăzute;
- Permite formarea unor compoziții formate exclusiv din componente provenite din materii prime agricole, care, după verificarea și asigurarea conformității, pot fi certificate pentru sistemele de agricultură organică.

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

Exemplu 1. 1000 g de ulei degumat de rapiță, cu caracteristicile prezentate în tabelul 1, este adus într-o autoclavă de 2 litri din oțel inox, cu sistem de agitare și de încălzire, sub atmosferă protectoare de azot.

Tab. 1. Caracteristicile uleiului degumat de rapiță folosit.

Apă și compuși volatili	% m/m
Substanțe nesaponificabile	% m/m
Acizi grași liberi	% m/m
Index de saponificare	mg KOH/g
Compoziția medie în acizi grași (% m/m): C16: 244; C18: 1,2 ; C18-1: 16,1; C18-2: 24,5; C18-	

Se dizolvă 25 g de hidroxid de potasiu de puritate 98% în 420 g de etanol cu 0,3% apă (200% în exces față de reacția de trans-esterificare), iar soluția rezultată este adăugată în autoclav peste uleiul degumat de rapiță. Se pornește agitarea și încălzirea la 40°C. După un timp de reacție de 8 ore, masa de reacție se răcește la temperatura camerei. Se colectează 1435 g de masă transparentă de reacție (R1) cu următorul conținut (% m/m): esteri etilici de acizi grași din rapiță (FAEE) 64,6; trigliceride 5,1; glicerol 5,9; etanol 20; hidroxid de potasiu 1,5 și apă 0,4, corespunzând unui randament de trans-esterificare de 92,3%. În produsul de reacție (R1) la o stocare timp de 1...180 zile nu se separă straturi diferite. 160 g din produsul de reacție (R1) este tratat prin agitare viguroasă cu 20 g emulsifiant lecitină de soia lichidă (cu caracteristici prezentate în tabelul 2) și 20 g de emulsifiant MOA-9 (eter de alcool gras cu polioxietilenă (9); C₃₀H₆₂O₁₀; HLB 13-14), pentru a obține adjuvantul

bazic A1.1, a cărei compoziție (%m/m) este: esteri etilici de acizi grași (FAEE) 51,6; trigliceride 4,1; glicerol 4,7; Etanol 16,0; KOH 1,2; emulsifianți 20,0; apă 0,5; diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile și săruri de acizi grași.

Tab. 2. Caracteristicile emulsifiantului lecitină de soia lichidă.

Caracteristici	unitate	valoare
Substanțe insolubile în eter etilic	% m/m	0,31
Substanțe insolubile în acetonă	% m/m	67,2
Umiditate și compuși volatili	% m/m	0,64
Indice aciditate	mg/g KOH	25,6
Indice peroxid	mmol/kg	3,7

Exemplu 2. 500 g de masă de reacție transparentă R1, obținut conform ex.1, sunt tratate sub agitare cu 7,9 g acid acetic 99% pentru a se neutraliza excesul de KOH. Cristalele de acetat de potasiu apar după menținere la 20°C timp de 24 de ore. Suspensia este filtrată la vid. Se separă 21,6 g precipitat și 480 g de soluție clară (R1.2). 85,3% din acetatul de potasiu trece în precipitat. Compoziția produsului R1.2 rezultat include esteri etilici ai acizilor grași, acetat de potasiu, trigliceride nereacționate, glicerol, etanol, substanțe nesaponificabile, acizi grași lineari. 170 g de produs R1.2 se tratează cu 30 g pastă laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic, cu caracteristicile din tabelul 3, obținându-se adjuvantul A1.2. a cărei compoziție este următoarea: esteri etilici ai acizilor grași 54,8; trigliceride 4,4; glicerol 5,0; alcool etilic 17,0; laurilsulfat de amoniu 14,4; apă 1,7; diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile, acizii grași liberi și săruri.

Tab. 3. Caracteristicile laurilsulfatului de amoniu folosit.

Caracteristica	unitate	valoare
Conținut de laurilsulfat de amoniu tehnic (ALS)	% m/m	68,3
Sulfat de amoniu	% m/m	1,4
Clorură de amoniu	% m/m	0,17
pH soluție 2%	u pH	6,4

Exemplul 3. 500 g de produs de reacție (R1) se tratează sub agitare viguroasă cu 37g de acid oleic tehnic, ale cărei caracteristici sunt prezentate în tabelul 4 de mai jos, pentru a se neutraliza excesul de hidroxid de potasiu.

Tab. 4. Caracteristicile tehnice ale acidului oleic folosit.

Caracteristica	unitate	valoare
Indice de aciditate	mg KOH/g	197,9
Indice de iod	g I ₂ /100g	91,4
Conținut de apă	% m/m	0,3

Se formează o soluție clară, notată (R1.3), care are compoziția (% m/m): esteri etilici ai acizilor grași: 60,3; trigliceride 4,8; glicerol 5,5; etanol 18,7; săruri de potasiu ale acizi grași exprimate ca oleat 9,2; apă 0,9. 140g produs intermediat (R1.3) este amestecat prin agitare viguroasă cu 60g emulsifiant lecitină de soia, cu caracteristici deja prezentate (tab.2) pentru a obține adjuvantul (A1.3), a cărui compoziție este următoarea: Esteri etilici ai acizilor grași (FAEE) 42,1; Trigliceride 3,3; Glicerol 3,9; Alcool etilic 13,1; săruri de potasiu ale acizi grași exprimate ca oleat 6,4; lecitină 30,0; apă 0,6, diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile, și săruri de acizi grași.

Exemplul 4. 1000g de ulei degumat de floarea-soarelui (ale cărui caracteristici sunt prezentate în tabelul 5 de mai jos, reacționează în autoclavă, în condiții similare cu cele din exemplul 1, cu o soluție obținută din 15 g de hidroxid de potasiu 98% și etanol 99,7%, respectiv 130% exces față de reacția de trans-esterificare.

Tab. 5. Caracteristicile uleiului degumat de floare-soarelui folosit.

Apă și compuși volatili	% m/m	0,3
Substanțe nesaponificabile	% m/m	0,4
Acizi grași liberi	% m/m	0,2
Index de saponificare	mg KOH/g	190,3
Compoziția în principalii acizi grași (% m/m): C16: 5,4; C18: 1,6 ; C18-1: 15,3; C18-2: 76,5		

Masa de reacție este răcită la temperatura camerei și sunt colectate 1355 g de masă transparentă de reacție (R2) care are următorul conținut (% m/m): esteri etilici ai acizilor grași din floarea-soarelui (FAEE) 68,4; trigliceride 7,1; glicerol 6,8; etanol 15,9; hidroxid de potasiu 1,0 și apă 0,3, corespunzând unui randament al reacției de trans-esterificare de 92.3%. Se umple o coloană de sticlă cu diametrul de 4 cm cu 250 ml de schimbător cationic puternic Purolite C145H (Purolite, Bala Cynwyd, PA, SUA), și se spăla cu 750 ml etanol 99.7% la un debit de 10 ml/min. Apoi se alimentează coloana cu 1200 ml produs (R2), cu un debit de 20 ml/min. Primii 100

ml efluent sunt eliminați și apoi următorii 1000 ml sunt colectați ca produs neutru (R2.1), cu următoarea compoziție (% m/m): FAEE 68,0; trigliceride 7,0; glicerol 6,6; etanol 17,0; apă, 0,7; KOH rezidual 0,004. 140g din produsul neutru (R2.1) sunt amestecați sub agitare viguroasă cu laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic, cu caracteristicile din tabelul 3, prezentate mai sus, obținându-se adjuvantul adjuvant (A2) a cărui compoziție este: esteri etilici ai acizilor grași din floarea-soarelui (FAEE) 47,6; trigliceride 5,0; glicerol 4, 7; etanol 11,9; laurilsulfat de amoniu 29,5; apă 0,4, diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile, acizii grași liberi și săruri.

Exemplul 5. 1000g de ulei degumat de soia, ale cărui caracteristici sunt prezentate în tabelul 6 de mai jos, reacționează în autoclavă, în condiții similare cu cele din exemplul 1, cu o soluție obținută din 8 g hidroxid de sodiu 99.1% și 226 g metanol 99,9% (100% exces față de reacția de trans-esterificare).

Tab.5. Caracteristicile uleiului de soia degumat folosit.

Apă și compuși volatili	% m/m	0,2
Substanțe nesaponificabile	% m/m	0,9
Acizi grași liberi	% m/m	1,3
Index de saponificare	mg KOH/g	190,7
Compoziția în principalii acizi grași (% m/m): C16: 6,3; C18: 3,4 ; C18-1: 27,3; C18-2: 53,8; C18-3: 8,2;		

Presiunea în autoclavă este de circa 1,7 bari la sfârșitul procesului de trans-esterificare, datorită vaporilor de metanol. Robinetul de eliberare a presiunii în aer este conectat la un răcitor cu apă orizontal. Robinetul este deschis și vaporii de metanol sunt condensați. Când presiunea din autoclavă atinge presiunea atmosferică, autoclava este purjată cu azot pentru încă ½ ore. Temperatura este menținută în autoclavă la 80°C în timpul acestei perioade de dezlocuire a metanolului. Se răcește autoclava la temperatura camerei și se colectează 1125 g de masă de reacție (R3) care are conținutul (% m/m): esteri metilici ai acizilor grași din soia (FAME) 85,4; trigliceride 3,3; glicerol 8,5; metanol 0,1; hidroxid de sodiu 1,0 și apă 0,5, corespunzând unui randament de 96.1% al reacției de trans-esterificare. 1000 ml din produsul (R3) sunt trecuți pe o coloană de sticlă cu diametrul de 4 cm care conține cu 250 ml schimbător cationic puternic Purolite C145H (Purolite), ca în exemplul 4. Efluentul este colectat ca produs cu denumirea (R3.1) și mai conține 0,008% hidroxid de sodiu. 300g de produs (R3.1) sunt amestecați, cu agitare viguroasă, cu 40 g alcool etilic 99,7%, 30 g emulsifiant lichid de soia, cu

caracteristicile deja prezentate în tab. 2, and 30g MOA-9, pentru a se obține adjuvantul (A3) cu următoarea compoziție (% m/m): esteri metilici ai acizilor grași din soia (FAME) 64,1; trigliceride 2,5; glicerol 6,4; etanol 10,1; apă 0,7; emulsifianți 15,0, diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile, acizii grași liberi, urme de metanol și hidroxid de sodiu.

Exemplul 6. A fost testat efectul adjuvantului bazic A1.1, a cărui compoziție (%m/m) este: esteri etilici de acizi grași (FAEE) 51,6; trigliceride 4,1; glicerol 4,7; Etanol 16,0; KOH 1,2; emulsifianți 20,0; apă 0,5; diferența până la 100 fiind substanțe nesaponificabile și săruri de acizi grași, asupra eficienței aplicării tratamentelor de fertilizare foliară cu îngrășământ complex NPK la cultura de grâu. Au fost dizolvate 1641 g de fosfat monopotasnic, 571 g de azotat de potasiu și 1661 g de uree în apă obținându-se 8500 g de soluție (S1) clară. Peste soluția S1 s-au adus 1500g de adjuvant (A1.1) preparat conform exemplului 1, adăugându-se încet, sub agitare viguroasă. Au rezultat 10 kg de fertilizant lichid N:P:K 8,5 - 8,5 - 8,5 complexat cu adjuvant (F1), destinat aplicării foliare (în calculul K din fertilizantul foliar F1 a fost luat în considerare și potasiul din adjuvantul bazic A1.1). S-a preparat și un fertilizant lichid NPK 8,5 – 8,5 – 8,5, dizolvând 1641 g de fosfat monopotasnic, 621 g de azotat de potasiu și 1661 g de uree, în cantitatea de apă necesară pentru a obține 10 kg de fertilizant (F2) care a fost utilizat ca produs de referință în experimentul realizat.

Experimentul s-a realizat în anul agricol 2011/2012, pe loturi experimentale de 25 m², la Fundulea, (44°27'45" latitudine nordică și 26°31'35" longitudine estică), folosind grâu de toamnă (*Triticum aestivum* L.), cultivar Capo. Cultura premergătoare a fost soia. Norma de însămânțare a fost de 480..500 boabe germinabile pe mp. Sămânța a fost tratată cu echivalent 2,5 l/t dintr-un produs care conținea 12 g/l tebuconazol și 210 g/l imidacloprid (Nuprid Max AI 222 FS, Nufarm Srl, București, România). Solul din loturile experimentale a fost un cernoziom cambic, cu caracteristicile prezentate în tabelul 6 de mai jos. În zona experimentală de la Fundulea temperatura medie multianuală atmosferică este de 10,25°C, iar precipitații anuale însumează 571 mm. Din punct de vedere al temperaturilor sezonul 2011/2012 a prezentat variații, cu temperaturi scăzute excesiv în timpul lunii februarie și cu o primăvară și o vară mai calde decât normal și cu deficit de precipitații mai mare de 102 mm pe perioada de vegetație a grâului. Solul a fost fertilizat cu 200 kg/ha echivalent îngrășământ complex NPK 15:15;15 (Azomureș,

Târgu-Mureș, România) înainte de însămânțare. Au fost aplicate tehnologii de lucru conservative, cu eliminarea arăturii cu întoarcerea brazdei, prin pregătirea patului germinativ prin discuire cu disc greu.

Tab. 6. Caracteristicile cernoziomului cambic din câmpul experimental de la Fundulea.

Caracteristică	UM	Ap	Aph
Adâncime orizont	cm	0-18	18-30
Humus (C x 1,72)	%	3,0	3,0
Total N	%	0,179	0,169
C : N	-	11,4	11,8
CaCO ₃	%	0,0	0,0
pH (în H ₂ O)	pH unit	6,3	6,5
Capacitatea totală de schimb cationi, CEC	meq/100g	21,1	21,3
Fosfor total (AL)	ppm	28	14
Potasiu mobil	ppm	98	87

La înfrățire s-a aplicat un erbicid pe bază de amidosulfuron 100 g/l + iodosulfuron-metil-Na 25 g/l + mefenpyr-dietil 250 g/l (Sekator Progress OD, Bayer Crop Science, Monheim am Rhein, germani) în doză echivalentă a 0,1 l/ha. Pentru combaterea bolilor foliare s-a aplicat un singur tratament la GS39 (frunza stindard dezvoltată complet), folosindu-se un produs cu 250 g/l sprioxamină + 167 g/l tebuconazol + 43 g/l triadimenol (Falcon 460 EC, Bayer Crop Science) aplicat în doză de 0,6 l/ha. Împreună cu tratamentul de boli foliare s-a aplicat și insecticid pe bază de tiacloprid 100 g/l și deltametrin 10 g/l (Proteus, Bayer Crop Science) în doză de 0,4 l/ha.

Experimentul de testare a efectului adjuvantului asupra fertilizării foliare la grâu a fost organizat în blocuri randomizate, fiecare dintre cele două produse testate, F1 și F2, fiind aplicate în cadrul unor variante care aveau câte 4 repetiții. S-a lucrat față de un martor la care s-a aplicat numai stropire cu apă. S-au aplicat soluții de 3% fertilizanți într-o normă de stropire echivalentă a 300 l/ha, corespunzând unei doze de 9 kg/ha fertilizant NPK, sau respectiv 1,35 kg aditiv bazic A1.1. Aplicarea soluțiilor s-a realizat cu ajutorul unei pompe de spate SG20 (Stihl AG, Waiblingen, Germania), prin stropire de la 40 cm, cu o presiune de stropire stabilită la 275 kPa, folosind o duză cu jet plat și derivă limitată (TeeJett® flat-fan TT11002 model,

Spraying Systems Co., Wheaton, IL, SUA). Tratamentele s-au aplicat în fenofazele GS31 (4 aprilie 2012) și GS45 (7 mai 2012). În finalul ciclului de vegetație s-a recoltat separat fiecare repetiție, producția realizată fiind exprimată în echiv. în kg/ha cu 86% s.u. Datele au fost analizat prin aplicarea modelului liniar general pentru a se determina valorile medii și diferențele semnificative la un nivel de probabilitate de 5% (Statistica 10, StatSoft, Tulsa, OK, SUA). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7 de mai jos.

Tab. 7. Efectul adjuvantului A1.1 realizat conform invenției asupra eficacității îngrășământului foliar NPK 8,5-8,5-8,5 la grâu (cv. Capo).

Varianta experimentală	Producția (kg/ha)*	% față de martor
Martor netratat cu îngrășământ foliar	5282b	100%
F1 NPK plus adjuvant A1.1. cf ex.1	5405b	102,3%
F2 NPK fără adjuvant	5721a	108,3%

*Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru $P > 0,05$

Rezultatele obținute demonstrează eficacitatea adjuvantului A1.1. realizat conform exemplu 1, în facilitarea penetrării nutrienților ionici prin cuticula plantelor de grâu, sporul de producție obținut la varianta la care s-a aplicat fertilizantul NPK (F1), realizat cu adjuvant A1.1, fiind semnificativ, atât față de martorul netratat, cât și față de varianta tratată cu fertilizant foliar (F2) NPK 8,5-8,5-8,5 care nu conține adaos de fertilizant foliar.

Exemplul 7. În câmpul experimental de la Fundulea s-a realizat și un experiment pentru a se stabili efectul adjuvantului A1.2 asupra tratamentelor biofortifiante cu selenit de sodiu aplicat foliar la grâu. Se(IV) din selenitul de sodiu nu este o specie de seleniu care să fie translocată din sistemul radicular în cel foliar prin xilem (Zhu *et al.*, 2009, Trends Plant Sci. 14:436–442), deci o eventuală biofortifiere a recoltei cu seleniu ca urmare a tratamentelor cu selenit este rezultatul preponderent al selenitului absorbit prin cuticulă și nu a celui absorbit radicular după scurgerea pe sol. Solul pe care s-au realizat experimentele avea caracteristicile prezentate în tab. 6 de mai sus, iar conținutul de seleniu total ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$) este 0,197 mg/kg.

Experimentul s-a realizat pe loturi experimentale de 25m², cu grâu de toamnă (*Triticum aestivum* L.), cultivar Capo, cultivat în condiții similare cu cele prezentate în tab. 6 sub raportul agrotehnicii, fertilizării de bază înaintea însămânțării, și protecției

culturii. Experimentul a fost amplasat în blocuri randomizate în pătrat latin, 4 variante în 4 repetiții. Cele 4 variante studiate au fost:

V₁ – martor tratat cu apă;

V₂ – stropit cu o soluție de selenit de sodiu pentahidrat, Na₂SeO₃·5 H₂O, 0,0111%, echivalent 10 g Se/ha pentru norma de stropire de 300 l/ha;

V₃ – stropit cu o soluție de selenit de sodiu pentahidrat, Na₂SeO₃·5 H₂O, 0,0222%, echivalent 20 g Se/ha pentru norma de stropire de 300 l/ha

V₄ – stropit cu o soluție de selenit de sodiu pentahidrat, Na₂SeO₃·5 H₂O, 0,0111%, echivalent 10 g Se/ha pentru norma de stropire de 300 l/ha și 0,5% adjuvant de stropire A1.2. ex.2, echivalent al unei doze de 1,5 kg/ha.

Aplicarea soluțiilor s-a realizat cu ajutorul unei pompe de spate SG10 (Stihl AG, Waiblingen, Germania), prin stropire de la 40 cm, cu o presiune de stropire stabilită la 275 kPa, folosind o duză cu jet plat și derivă limitată (TeeJett® flat-fan TT11002 model, Spraying Systems Co., Wheaton, IL, SUA). Tratamentele s-au aplicat în fenofaza GS31 (5 aprilie 2012). În finalul ciclului de vegetație s-a recoltat separat fiecare repetiție, producția realizată fiind exprimată în echiv. în kg/ha cu 86% s.u. În recolta de grâu s-a determinat seleniul, prin spectrofotometrie de absorbție atomică cu generare de hidruri (Tinggi *et al.*, J. Food Comp. Anal. 5, 269-280). Datele au fost analizate prin aplicarea modelului liniar general pentru a se determina valorile medii și diferențele semnificative la un nivel de probabilitate de 5% (Statistica 10, StatSoft, Tulsa, OK, SUA). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 8 de mai jos.

Tab. 8. Influența adjuvantului A1.2 realizat conform invenției asupra tratamentelor de biofortifiere a recoltei de grâu (cv. Capo) cu seleniu.

Variantă experimentală	Conținut seleniu în boabele de grâu (mcg/kg)	Producția realizată (kg/ha)
Martor netratat cu seleniu	54c	5121a
Se (Na ₂ SeO ₃ ·5 H ₂ O) echiv. 10 g / ha	105b	4958a
Se Na ₂ SeO ₃ ·5 H ₂ O) echiv. 20 g / ha	142a	4549b
Se (Na ₂ SeO ₃ ·5 H ₂ O) echiv. 10 g / ha plus adjuvant de stropire A1.2 1,5kg/ha	132a	5029a

*Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru P>0,05

Aceste rezultate demonstrează că adăugarea adjuvantului crește semnificativ performanțele tratamentelor de biofortifiere cu seleniu în condițiile experimentale date, nivelul de suplimentare a seleniului în boabe de grâu fiind similar în variantele

tratate cu 10 g/ha Se și adjuvant de stropire A1.2 1,5 kg/ha și Se 20g/ha, fără a se mai înregistra efecte secundare de reducere a producției, compensatorie pentru reducerea toxicității tratamentului de biofortifiere cu seleniu.

Exemplul 8. Adjuvantul bazic A1.3 a fost testat în condiții de seră pentru a verifica efectul său asupra creșterii performanțelor nicosulfuronului, erbicid reprezentativ pentru categoria erbicidelor slab acide din clasele sulfonilureice, a căror solubilitate în apă este crescută la pH ridicat. S-au folosit ca plante test cornutul (*Xanthium strumarium*), buruiană dicotiledonată, și meișorul (*Digitaria sanguinalis*), buruiană monocotiledonată. Cornutul a fost însămânțat la circa 2 cm adâncime, în ghivece de plastic de 15 cm diametru, iar după răsărire s-au lăsat numai 2 plante. Meișorul a fost plantat în același tip de ghivece de plastic de 15 cm diametru, la 1 cm adâncime, și după răsărire a fost plivit, lăsându-se un grup de circa 15 plante. Ghivecele conțineau un substrat de creștere îmbogățit cu nutrienți pentru primele săptămâni de creștere (Canna Terra Professional Plus, Canna International BV, Oosterhout, Olanda), astfel încât nu s-au aplicat îngrășăminte. Ghivecele au fost menținute în condiții de seră, la $28 \pm 2^\circ\text{C}$, cu o fotoperioadă de 16 ore, suplimentată cu lumină cu intensitatea de $160 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$, provenită din lămpi cu halogen, atunci când intensitatea luminoasă scădea sub $500 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$. Plantele au crescut două săptămâni, la o umiditate relativă care a variat între 55 și 85%. S-au selectat plante uniform crescute, plantele de cornut (*Xanthium strumarium*) având 4-5 frunze și o înălțime între 11 și 15 cm, iar cele de meișor (*Digitaria sanguinalis*) având 3-4 frunze și o înălțime cuprinsă între 8,5 și 12,5 cm. Aceste plante au fost folosite în experimentul de testare a acțiunii compoziției realizate. Experimentul a fost realizat în blocuri randomizate, fiecare variantă cuprinzând câte 4 repetiții, fiecare repetiție fiind constituită din câte 5 ghivece cu plante test cornut (*Xanthium strumarium*) sau meișor (*Digitaria sanguinalis*).

S-a folosit o formulare comercială de nicosulfuron, 75% granule dispersibile în apă (Accent® 75 WG, DuPont Crop Protection, Wilmington, DE, SUA) aplicat în soluție 0,025%, corespunzând unei doze de 50 g aplicate într-o normă de stropire de 200l/ha. Amestecurile de stropire s-au realizat în apă dură standard (metoda WHO/M/29), duritatea apei fiind verificată conform metodei CIPAC MT73 (CIPAC Handbook F, p201) și corectată dacă era nevoie. S-a lucrat cu un martor netratat cu erbicid sau adjuvant, care a fost tratat numai prin stropire cu apă dură standard și față de care au fost estimate efectele fitotoxice. Au fost realizate și variante în care

erbicidul s-a aplicat fără adjuvant, împreună cu adjuvantul recomandat Trend 90 (DuPont Crop Protection, alcool isodecil etoxilat, 900 g/l) 0,1% (v/v) în soluția de stropit, echivalent la 200 ml/ha, sau cu o emulsie de 1% de esteri metilici din ulei de soia (metilat de ulei de soia). Tratamentele s-au aplicat prin stropire de la 50 cm, cu o presiune de stropire stabilită la 241 kPa, folosind o duză cu jet plat și derivă limitată (TeeJett® flat-fan SS8001E model, Spraying Systems Co., Wheaton, IL, SUA). Variantele experimentale testate au fost:

V₁ – martor netratat erbicid sau adjuvant, tratat numai prin stropire cu apă dură standard;

V₂ – nicosulfuron doză echivalentă la 50 g/ha, aplicat fără adjuvant;

V₃ – nicosulfuron doză echivalentă la 50 g/ha, Trend 90 0,1%;

V₄ – nicosulfuron doză echivalentă la 50 g/ha, metilat de ulei de soia 1%

V₅ – nicosulfuron doză echivalentă la 50 g/ha, adjuvant A1.1 0,5%

V₆ – nicosulfuron doză echivalentă la 50 g/ha, adjuvant A1.1 1%

La trei săptămâni de la aplicarea tratamentului s-a determinat masa proaspătă a plantelor din fiecare repetiție prin cântărire și s-a estimat fitotoxicitatea, cu o scară de la 0% (fără simptome vizibile) la 100% (plante complet distruse). Datele au fost analizat prin aplicarea modelului liniar general pentru a se determina valorile medii și diferențele semnificative la un nivel de probabilitate de 5% (Statistica 10, StatSoft, Tulsa, OK, SUA). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 9 de mai jos.

Tab. 9. Efectul utilizării diferiților adjuvanți asupra eficacității nicosulfuronului*

Variantă experimentală	cornuț (<i>Xanthium strumarium</i>)		meișor (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	
	Fitotoxicitate (%)	Reducerea masei (% martor)	Fitotoxicitate (%)	Reducerea masei (% martor)
nicosulfuron 50 g/ha, fără adjuvant	33c	59c	40c	52c
nicosulfuron 50 g/ha, Trend 90 0,1%;	85a	88a	89a	91a
nicosulfuron 50 g/ha, metilat de ulei de soia 1%	63b	72b	70b	76b
nicosulfuron 50 g/ha, adjuvant A1.1 0,5%	83a	85a	86a	93a
nicosulfuron doză 50 g/ha, adjuvant A1.1 1%	87a	89a	92a	92a

* Experiment efectuat în condiții de seră. Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru P>0,05

Rezultatele demonstrează un efect semnificativ al adjuvantului A1.3, aplicat împreună cu nicosulfuronul, asupra eficacității erbicidului în combaterea cornutului (*Xanthium strumarium*) și meișorului (*Digitaria sanguinalis*) în condițiile experimentale date. Eficacitatea adjuvantului A1.3. este similară cu cea a produsului recomandat comercial și este peste cea a amestecului de esteri metilici obținuți prin trans-metilarea uleiului de soia.

Exemplul 9. A fost testată eficacitatea adjuvantului A2, realizat conform ex. 4, asupra performanțelor glicin-betainei, compus cu acțiune osmoprotectantă, în ceea ce privește protecția plantelor de tomate față de stresul hidric. Glicin-betaina prezintă o moleculă cu un azot cuaternar, puternic polară, cu o penetrabilitate redusă prin cuticula hidrofobă a plantelor.

Plantele de tomate (*Lycopersicum esculentum* cv. Cristal F1), răsaduri de 60 zile, au fost transplantate în vase de vegetație de 25 cm și 50 cm înălțime, în care s-au introdus câte 5 litri de substrat de creștere îmbogățit cu nutrienți pentru primele săptămâni de creștere (Canna Terra Professional Plus, Canna International BV). Vasele de vegetație au fost menținute în condiții de seră, la $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ în timpul zilei și $17\pm 2^{\circ}\text{C}$ în timpul nopții, cu o fotoperioadă de 12 ore, suplimentată cu lumină cu intensitatea de $160\text{ mcE/m}^2/\text{s}$, provenită din lămpi cu halogen, atunci când intensitatea luminoasă scădea sub $500\text{ mcE/m}^2/\text{s}$. Experimentul a durat 56 zile. Substratul conținea rezerve de nutrienți inițiale, astfel încât plantele au fost fertilizate numai o singură dată, după 28 zile de la transplantare, prin aplicarea a 100 ml de soluție nutritivă 1 g/l de îngrășământ 20–8–20 (N–P₂O₅–K₂O, Eurofertil, TimacAgro Romania). Experimentul a fost organizat în bloc randomizat cu câte 4 repetiții pentru fiecare variantă, fiecare repetiție incluzând câte 5 plante. A fost folosită glicinbetaină purificată (99%, Sigma Aldrich, St. Louis, Mo, SUA). Variantele testate experimental au inclus și martori stropiți cu apă, stresat hidric și nestresat. Aceste variante experimentale au fost:

V₁ – martor nestresat hidric, tratat cu apă; 2 tratamente x 2 ml per plantă echivalent 100 l/ha;

V₂ – martor stresat hidric, tratat cu apă, 2 tratamente x 2 ml per plantă echivalent 100 l/ha;

V₃ – stresat hidric, tratat cu glicinbetaină, 2 tratamente x 2 ml soluție 5 mM per plantă, echivalent 58,5 g în 100l/ha

V₄ – stresat hidric, tratat cu glicinbetaină, 2 tratamente x 2 ml soluție 10 mM per plantă, echivalent 117 g în 100l/ha;

V₅ – stresat hidric, tratat cu glicinbetaină și adjuvant, 2 tratamente x 2 ml soluție 5 mM betaină + 1% adjuvant A2 per plantă, echivalent 58,5 g betaină și 1 kg adjuvant A2 în 100l/ha.

Tratamentele s-au aplicat în a 2-a și a 29-a zi după transplantare, prin stropirea fiecărei plante cu ajutorul un atomizor de sticlă cu dop metalic și pară de cauciuc (model 15-RD, DeVilbiss Healthcare, Somerset, PA, SUA). Martorul nestresat hidric a fost udat o dată la cinci zile la 100% capacitate de câmp, iar variantele stresate hidric au fost udate la două săptămâni la 100% capacitate de câmp. La sfârșitul celor 8 săptămâni de la transplantare s-a desființat experiența, determinându-se parametri morfologici ai plantelor, respectiv înălțimea plantelor, lungimea rădăcinii. Datele au fost prelucrate prin analiza variantei (Statistica 10, StatSoft).

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 10 de mai jos. Adjuvantul A2 realizat conform exemplului 4 determină o creștere a performanțelor glicin-betainei aplicate foliar în limitarea efectelor stresului hidric la plantele de tomate.

Tab. 10. Influența tratamentelor cu compoziții realizate conform invenției asupra plantelor de tomate, stresate și nestresate hidric*.

Variantă experimentală	Înălțime plante (cm)	Lungime rădăcini (cm)	Număr frunze	Suprafață frunze (mm ²)	Producție medie** (g fructe coapte / plantă)
V ₁ martor nestresat hidric, tratat cu apă	57.85±1.84a	55.24±0,78a	32.00±5.1a	672.47±6.21a	327±58,6a
V ₂ martor stresat hidric, tratat cu apă,	44.04±4.42c	38.45±2.27c	25.00±3.2b	527.80±2.93b	192±32,6b
V ₃ stresat hidric, glicinbetaină, 2x 5 mM echiv. 58,5 g în 100 l/ha	47.30±3.42c	45.50±2.39b	28.00±2.1b	587.58±4.92ab	223±28,2b
V ₄ stresat hidric, glicinbetaină, 2x 5 mM echiv. 117 g în 100 l/ha	56.50±2,89b	54.80±1.88b	33.00±4,2a	663.16±5.84a	312±38,6a
V ₅ stresat hidric, glicinbetaină și adjuvant, 2 tratamente x 2 ml soluție 5 mM betaină + 1% adjuvant A2 per plantă, echivalent 58,5 g betaină și 1 kg adjuvant A2 în 100l/ha.	54.50±4.64b	55.20±1.82b	32.01±2.6a	652.16±8.24a	309±35,6a

*Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru P>0,05; **Producția pe 30 zile ciclu de înflorire - fructificare

Aplicarea adjuvantului A2 împreună cu glicin-betaină în concentrație de 5 mM crește efectul acesteia, făcându-l similar cu cel al tratamentelor cu concentrație

dublă, de 10 mM, menținând plantele stresate de tomate la un nivel de producție similar cu cel al variantei martor nestresate hidric.

Exemplul 10. Efectul adjuvantului A3, realizat conform exemplului 5 a fost testat în ceea ce privește eficiența tratamentului cu spinosad în combaterea musculiței minere, *Liriomyza trifolii* (Burgess). Spinosad este un metabolit produs prin procese de biosinteză de actinomicetele *Saccharopolyspora spinosa*, care asigură o protecție excelentă a culturilor agricole, având o toxicitate relativ redusă față de organismele ne-țintă, inclusiv o serie de insecte benefice. Din acest motiv spinosad este permis pentru a fi utilizat în sistemele de agricultură biologică. Activitatea sa față de insectele care se hrănesc în interiorul frunzelor este limitată, pentru că spinosad nu este translocat sisternic în plante, fiind demonstrată numai translocarea sa trans-laminară limitată în țesutul foliar. Adăugarea adjuvanților de stropire crește eficacitatea insecticidelor pe bază de spinosad în combaterea larvelor miniere (Larson, 1997, Arthrop. Manag. Test. 22:415-416).

Experimentul a fost realizat în câmpul experimental de la Fundulea, ale cărui caracteristici au fost deja prezentate în exemplul 6. Loturile experimentale de pepene galben (*Cucumis melo* L, cv. Charentais) au fost înființate pe 19 aprilie 2012, folosind răsaduri de 25 zile, la o densitate echivalentă de 12.000 răsaduri pe hectar. Terenul pe care au fost amplasate loturile experimentale, cultivat anterior cu porumb, a fost fertilizat cu 200 kg/ha echivalent îngrășământ complex NPK 15:15:15 (Azomureș), la începutul lunii martie. Erbicidarea s-a realizat prin aplicare pe toată suprafața a unei doze de 4 l/ha Stomp 330 EC, administrat în amestec cu 450 l/ha apă, cu 10 zile înainte de transplantat răsadurile, și încorporat în sol cu grapa cu discuri.

Loturile de 20 m² au fost amplasate cu margini de două rânduri netratate, în blocuri randomizate, cu 4 repetiții pe fiecare variantă. Aplicarea tratamentelor s-a realizat cu ajutorul unei pompe de spate SG10 (Stihl AG, Waiblingen, Germania), prin stropire de la 40 cm, cu o presiune de stropire stabilită la 250 kPa, folosind o duză cu jet plat și derivă limitată (TeeJett[®] flat-fan TT11002 model, Spraying Systems Co., Wheaton, IL, SUA). S-au aplicat 2 tratamente, în fenofaza de 3-4 frunze și în fenofaza de 6-8 frunze, ca al doilea tratament. În fenofaza de 3-4 frunze, la o zi după tratamentul cu insecticid, s-a aplicat și un tratament cu Previcur 607 SL (propamocarb 607 g/l) pentru combaterea manei, *Pseudoperonospora cubensis*, pe toată suprafața experimentului. Variantele experimentale au fost:

V1 - Martor netratat față de *Liriomyza trifolii*;

V2 - acetamipirid 0,025% (Mospilan 20 SG, 200 g/kg acetamipirid, Nippon Soda Company, Tokio, Japonia), echivalent 0,1 kg/ha la norma de stropire de 400 l/ha, considerat ca fiind un produs de referință în combaterea larvelor musculiței miniere întrucât este un insecticid sistemic;

V3- spinosad 0,05% (Laser 240 SC, 240 g/l spinosad, Dow AgroSciences, Indianapolis, SUA), echivalent 0,2 kg/ha la norma de stropire de 400 l/ha;

V4 - spinosad 0,05% (Laser 240 SC, 240 g/l spinosad, Dow AgroSciences, Indianapolis, SUA), echivalent 0,2 kg/ha la norma de stropire de 400 l/ha) + adjuvant A3, conform exemplu 5, 0,4%, echivalent la 1,6 kg la norma de stropire de 400 l/ha.

Impactul fiecărui tratament asupra mortalității larvelor miniere a fost estimat prin determinarea numărului de larve vii și moarte / paralizate, ca și a numărului de galerii, goale și totale, pentru fiecare frunză. Un număr de 10 frunze per fiecare parcelă experimentală au fost colectate la 3 zile de la tratament și examinate în laborator pentru a se determina prezența galeriilor în frunză și a stării larvelor din galerii. Datele au fost prelucrate prin analiza variantei (Statistica 10, StatSoft). Rezultatele experimentului, prezentate tabelul 11 de mai jos.

Tab. 11. Influența adjuvantului de stropire A3 asupra eficacității spinosadului în combaterea atacului de larve miniere la pepenele galben.

Varianta experimentală	Galerii total	Galerii goale	Galerii cu larve vii	Larve moarte
Primul tratament				
Martor netratat	18,2c	5,7a	3,6a	5,8a
Acetamipirid 0,025% - 0,1 kg/ha	0,4a	0c	0,1c	0,1c
Spinosad 0,05% - 0,2 kg/ha	8,2b	3,3b	1,2b	1,8b
Spinosad 0,05% - 0,2 kg/ha + adjuvant A3 0,4% - 1,6 kg/ha	2,2a	0c	0,3c	2,1b
Al doilea tratament				
Martor netratat	15,2c	3,2a	0,4a	2,9a
Acetamipirid 0,025% - 0,1 kg/ha	0,2a	0b	0b	0,3c
Spinosad 0,05% - 0,2 kg/ha	6,8b	2,7a	0,3a	3,1a
Spinosad 0,05% - 0,2 kg/ha + adjuvant A3 0,4% - 1,6 kg/ha	2,2a	0b	0b	1,4b

*Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru $P > 0,05$

Insecticidul sistemic acetamipirid împiedică pătrunderea insectelor în frunze, dar spinosadul ucide larvele din galeriile din frunze. Adăugarea adjuvantul A3 favorizează pătrunderea spinosadului în frunze și acțiunea sa insecticidă față de larvele miniere, la nivelul insecticidului sistemic.

REVENDICĂRI

1. Compoziție de adjuvant agricol conform invenției **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din 42,1...54,8 părți de esteri etilici ai acizilor grași din ulei de rapiță sau floarea-soarelui sau 64,1 părți de esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, 10,1 ...17,0 părți alcool etilic, 3,9...6,4 părți glicerol, 2,5 ...4,4 părți trigliceride, 10,4...30 părți emulsifianți, reprezentați de lecitină lichidă din soia sau lecitină lichidă din soia și MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9), sau laurilsulfat de amoniu, eventual 1,2 părți hidroxid de potasiu sau 0,95 părți acetat de potasiu sau 6,4 părți oleat de potasiu, apă 0,5 ...1,7 părți, diferența până la 100 părți fiind substanțe nesaponificabile și săruri de acizi grași sau acizi grași liberi și săruri.
2. Procedul conform invenției **caracterizat prin aceea că** este alcătuit din următoarele etape: trans-esterificarea uleiurilor de rapiță și floarea-soarelui cu alcool etilic în exces față de reacția de trans-esterificare în prezență de hidroxid de potasiu sau trans-esterificarea uleiului soia cu alcool metilic în exces față de reacția de trans-esterificare în prezență de hidroxid de sodiu, în autoclavă la 40°C, timp de 8 ore, în atmosferă protectoare de azot; eliminarea excesului de alcool metilic în cazul trans-esterificării uleiului de soia cu alcool metilic, prin evacuarea lui printr-un condensator răcit cu apă, la început sub acțiunea presiunii formate în timpul reacției și apoi prin purjare cu azot timp de ½ ore, din autoclava încălzită la 80°C; răcirea masei de reacție în care este menținută glicerina și celelalte co-produse ale reacției de trans-esterificare, ca și excesul de alcool etilic, și eventuala neutralizare a excesului de hidroxid de potasiu din amestecul format la trans-esterificarea uleiului de rapiță cu acid acetic sau acid oleic; în cazul neutralizării cu acid acetic menținerea 24 ore pentru formarea unui precipitat în care se regăsește 85,3% din acetatul de potasiu și separarea precipitatului; înlăturarea excesului de hidroxid de potasiu sau sodiu din masa de reacție rezultată de la trans-esterificarea uleiului de floarea-soarelui sau, respectiv soia, purjată de metanol în cazul trans-metilării uleiului de soia, prin trecere pe coloană cu schimbător cationic puternic Purolite C145H, echilibrată în prealabil cu alcool etilic; amestecarea produselor intermediare cu agenți surfactanți, lecitină lichidă din soia sau lecitină lichidă din soia și MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9), sau laurilsulfat de amoniu, și omogenizarea lor prin agitare viguroasă pentru a se forma compozițiile de adjuvant agricol.

3. Etapă de trans-esterificare cu exces de alcool, conform procedurii din revendicarea 2, **caracterizată prin aceea că**, în cazul folosirii uleiului de rapiță se realizează cu alcool etilic 200% în exces față de reacția de trans-esterificare pentru a forma masa de reacție (R1), în cazul folosirii uleiului de floarea-soarelui se realizează cu alcool etilic 130% în exces față de reacția de trans-esterificare pentru a forma masa de reacție (R2) și în cazul folosirii uleiului de soia se realizează cu alcool metilic 100% în exces față de reacția de trans-esterificare pentru a forma masa de reacție (R3).
4. Etapă de eventuală neutralizare a excesului de hidroxid de potasiu din amestecul format la trans-esterificarea uleiului de rapiță cu exces de alcool etilic conform procedurii din revendicarea 1 **caracterizată prin aceea că** se realizează prin reacția a 500 g de masă de reacție (R1), formată la trans-esterificarea uleiului de rapiță, cu 7,9 g de acid acetic 99% pentru a forma produsul intermediar (R1.2) sau cu 37 g acid oleic pentru a forma produsul intermediar (R1.3)
5. Etapă de înlăturare a excesului de hidroxid de potasiu sau sodiu din masa de reacție rezultată de la trans-esterificarea uleiului de floarea-soarelui sau, respectiv soia, purjată de metanol în cazul trans-metilării uleiului de soia, conform procedurii din revendicarea 2 **caracterizată prin aceea că** se realizează prin trecerea a 1200 ml masă de reacție (R2) sau (R3) cu un debit de 20 ml/min, pe o coloană de sticlă cu diametrul de 4 cm cu 250 ml de schimbător cationic puternic Purolite C145H, echilibrată în prealabil cu etanol 99.7% la un debit de 10 ml/min, eliminarea primilor 100 ml și colectarea următorilor 1000 ml ca produs neutru (R2.1) sau, respectiv, (R3.1).
6. Etapă de amestecare a produselor intermediare cu emulsifianți conform procedurii din revendicarea 2 **caracterizată prin aceea că** este realizată în următoarele proporții: 160 g (R1) cu 20 g emulsifiant lecitină de soia lichidă și 20 g de emulsifiant MOA-9, eter de alcool gras cu polioxietilenă (9); $C_{30}H_{62}O_{10}$; HLB 13-14, pentru a obține adjuvantul bazic A1.1, 170 g (R1.2) cu 30 laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic pentru a obține adjuvantul A1.2, 140 g produs (R1.3) cu 60 g lecitină de soia lichidă pentru a obține adjuvantul A1.3, 140 g de produs R2.1 cu 60 g laurilsulfat de amoniu (ALS) tehnic pentru a obține adjuvantul A2, 300 g de produs R3.1 cu 40 g alcool etilic, 30 g emulsifiant lecitină de soia lichidă și 30 g de emulsifiant MOA-9 pentru a obține adjuvantul A3.