



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00817**

(22) Data de depozit: **11/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/06/2019** BOPI nr. **6/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

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

(72) Inventatori:
• **POPESCU MARIANA, STR. VALEA ROȘIE
NR. 6, BL. 62, SC. C, ET. 1, AP. 35,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEȘLIU-AVRAM MĂLINA, STR. GÂRLENI
NR. 4, BL. C85, SC. A, ET. 6, AP. 40,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 128885 A0; WO 2015/072872 A1;
US 2015264921 A1**

(54) **PRODUS ECOLOGIC PENTRU TRATAMENTUL
DEPOZITELOR DE CEREALE, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**



RO 131824 B1

1 Invenția se referă la un produs ecologic pentru tratamentul depozitelor de cereale,
și la procedeul de obținere a acestuia, având aplicații în agricultură, în domeniul însilozării
3 cerealelor.

Sunt cunoscute o serie de produse ecologice pentru protecția cerealelor depozitate
5 față de ciupercile microscopice și artropodele dăunătoare.

Cererea de brevet **RO 128885 A0** descrie un biopesticid care conține uleiuri esențiale
7 încapsulate, și săruri de potasiu ale acizilor grași. Într-o primă etapă, uleiul vegetal este tratat
la temperatura ambiantă cu o soluție de hidroxid de potasiu, în prezența unui cuplu de
9 surfactanți și un solvent, rezultând săruri de potasiu ale acizilor grași având o concentrație
de 30...40%. În următoarea etapă, uleiul vegetal hidrogenat sau ceara, uleiul esențial, o
11 pereche de surfactanți și apa sunt încălzite sub agitare, apoi amestecul este răcit la tempera-
tura de 20°C, rezultând o suspensie de particule lipidice solide, formate dintr-un înveliș con-
13 stând din ulei vegetal hidrogenat sau ceară, și un miez lichid, constând din uleiuri esențiale.

Cererea de brevet **WO 2015/072872 A1** se referă la o compoziție destinată limitării
15 producerii de micotoxine, și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția utilizată în
diferite substraturi, inclusiv în cerealele depozitate, este alcătuită din: 42,1 părți de esteri
17 etilici ai acizilor grași din ulei de in, 15 părți lecitină, 13,7 părți alcool etilic, 6 părți ulei esențial
de muguri florali de *Syzygium aromaticum*, 6 părți ulei esențial de flori de *Ageratum*
19 *houstonianum*, 5,6 părți săruri de potasiu ale acizilor grași, exprimate ca oleat, 3,9 părți
glicerol, 3,3 părți trigliceride, 3 părți maltol, 0,5 părți apă, diferența până la 100 părți fiind
21 substanțe nesaponificabile și săruri. Procedeul de obținere presupune parcurgerea următoa-
relor etape: transesterificarea uleiului de in cu alcool etilic în exces, în prezență de hidroxid
23 de potasiu, răcirea masei de reacție și neutralizarea excesului de hidroxid de potasiu cu acid
oleic, adăugarea de lecitină din soia, de ulei esențial din muguri florali de *Syzygium*
25 *aromaticum*, de ulei esențial de flori de *Ageratum houstonianum*, urmată de omogenizarea
prin agitare viguroasă.

În scopul reducerii evaporării uleiurilor esențiale din formulările solide, în cererea de
27 brevet **US 2015264921 A1** s-a propus microîncapsularea prin polimerizare interfacială, care
utilizează poliizocianat și di- sau poliamină, ori compuși di- sau polihidroxilici, pentru forma-
29 rea unei pelicule de poliuree sau poliuretane în jurul picăturii de ulei volatil, care rămâne stabi-
lizat în miezul granulei, și este eliberat gradat în spațiul țintă.

Diatomita, denumită și pământ de diatomee, este considerată cel mai eficace insecti-
33 cid mecanic pentru combaterea insectelor de depozit, mecanismele de acțiune fiind deshi-
dratarea rapidă a cuticulei prin contact și, probabil, blocarea sistemului digestiv după
35 ingestie. Diatomita este utilizată și pentru limitarea efectelor micotoxinelor produse de
ciupercile microscopice care se dezvoltă pe cereale.

Cererea de brevet **US 2015208660 A1** se referă la un insecticid mecanic, realizat prin
37 modificarea diatomitei necalcinate, cu dimensiuni ale particulelor mai mari de 20 μm, utili-
zând o soluție de silan cu formula $X_3Si-(CH_2)_n-R-(CH_2)-SiX_3$, unde R este o grupare funcțio-
39 nală organică, legată covalent la ambele grupări silil, iar X este o grupare hidrolizabilă.
Silanul folosit este exemplificat prin clorură de 3-(trimetoxisilil) propildimetil-octadecil
41 ammoniu.

Brevetul **US 8257774 B2** descrie un amestec de pământuri diatomitice cu 5...15%
43 dodecilamină, destinat utilizării ca absorbant pentru micotoxine. Împotriva dezvoltării fungilor
(toxigeni) în timpul depozitării cerealelor se folosesc și uleiurile esențiale, care au efecte
45 antioxidante și antimicrobiene, și sunt incluse în produse utilizate ca fumiganți pentru spații
de depozitare.
47

RO 131824 B1

Cererea de brevet CN 103988898 A prezintă un produs insecticid utilizat prin fumigare pentru protecția cerealelor depozitate, care conține: eter acil frimasolin, athomin, etil format și ulei esențial de scorțișoară.	1 3
Un prim dezavantaj al produselor descrise mai sus este determinat de spectrul lor de acțiune biologică, limitat fie la artropode dăunătoare, fie la ciuperci microscopice (toxigene). De asemenea, produsele solide care includ diatomită au rezistența mecanică relativ scăzută, și tendință de separare de cerealele vrac și de aglomerare din cauza densității relative reduse.	5 7
Nu au fost descrise până în prezent produse sau compoziții care să limiteze simultan populațiile diferitelor specii de agenți fitopatogeni și artropode dăunătoare din depozite (fungi, bacterii, insecte), concomitent cu eliminarea riscului de contaminare cu reziduuri toxice de natură chimică sau biologică a produselor agroalimentare la părăsirea depozitului.	9 11
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui produs ecologic care să asigure simultan protecția cerealelor depozitate împotriva agenților fitopatogeni și a organismelor dăunătoare, transferate din câmp în depozite, în momentul recoltării, dar și a insectelor și fungilor (toxigeni) specifici depozitelor de cereale.	13 15
Un alt obiect al acestei invenții este de a descrie un procedeu prin care produsul să se obțină printr-o tehnologie simplă, curată, de tip "chimie verde", fără utilizare de solvenți chimici de sinteză, și fără eliberare în ambient de noxe, deșeuri sau ape uzate tehnologic.	17 19
Produsul conform invenției este constituit din 15...25% săruri de potasiu ale acizilor grași din ulei vegetal, 3...5% acetat de potasiu, 1,5...3% glicerină, 1...5% ulei esențial bio-activ, 2...3% atractant ecologic, 40...65% diatomită, 1...2% amidon, 1,5...2% substanțe nesaponificabile și până la 100% apă.	21 23
Uleiul vegetal nevolatil poate fi orice tip de ulei alimentar sau nealimentar, uleiuri uzate de la cantine și restaurante, uleiuri reziduale de la procesarea industrială a uleiurilor vegetale, dar ideal ar fi să se utilizeze uleiuri extrase prin presare la rece, din semințe de plante oleaginoase cu conținut de principii active biofumigante, cum ar fi: rapița, camelina, ricinul, muștarul etc.	25 27
Uleiurile esențiale volatile vor fi selectate pe baza testelor biologice insectofungicide și bactericide specifice bolilor și dăunătorilor de depozit, recunoscute fiind uleiurile esențiale de cimbru, cimbrișor, salvie, busuioc, rozmarin, cuișoare, scorțișoară, coriandru, pin. Pentru obținerea unui spectru cât mai larg de acțiune biologică, se pot combina unul sau mai multe uleiuri esențiale în aceeași formulă de condiționare.	29 31 33
Atractantul ecologic este un hidrodistilat de drojdie de vin, care conține minimum 12% alcool amilic, cel puțin 1,5% caprat de etil și cel puțin 2% laurat de etil, și/sau blazul concentrat după separarea pereților celulari de drojdie epuizată, conținând drept constituenți majoritari minimum 0,25% polizaharide, minimum 3% tartrați de sodiu și potasiu, peste 78% glicerină naturală de fermentație și pigmenți antocianici.	35 37
Diatomita folosită are următoarele caracteristici: densitate relativă de 320...430 kg/m ³ , o suprafață specifică ce este cuprinsă între 10 și 30 m ² /g, o duritate Mohs cuprinsă între 4,5 și 5, și o capacitate de absorbție a lichidelor de cel puțin 150%. Orice altă diatomită cu caracteristici similare se poate utiliza pentru realizarea produsului ecologic pentru tratamentul depozitelor.	39 41 43
Procedeu de obținere a produsului ecologic utilizat în tratamentul depozitelor de cereale se realizează conform următoarelor etape: saponificarea uleiului vegetal cu soluție apoasă de hidroxid de potasiu, prin agitare la temperatura de 52°C, imobilizarea uleiului volatil în emulsia de săpun prin conservare la rece, încapsularea miezului uleios în înveliș organomineral prin granulare în pat rotativ sau fluidizat, uscarea granulelor la aer în condiții de presiune și temperatură ambiantă, cernerea granulelor pe site de diferite dimensiuni, în vederea ambalării.	45 47 49

RO 131824 B1

- 1 Invenția prezintă următoarele avantaje:
- 2 - asigură atragerea insectelor din vracul de cereale, datorită atractantului ecologic ce
 - 3 include esterii volatili, caprat de etil și laurat de etil cu efect atractant pentru insectele de
 - 4 depozit, urmată de deshidratarea insectelor atrase, la contactul cu diatomita;
 - 5 - eliberează treptat ingredientele active din uleiurile esențiale, care-și exercită timp
 - 6 îndelungat acțiunea insecticidă, fungicidă și bactericidă;
 - 7 - are o remanență îndelungată, deoarece, după epuizarea uleiului esențial prin
 - 8 evaporare și sfărâmarea granulelor, praful organo-mineral rezultat nu numai că este
 - 9 inofensiv dacă aderă pe suprafața boabelor de cereale din vracul depozitat, dar acționează
 - 10 în continuare, protejându-le de atacul insectelor exogene, vectori biologici pentru
 - 11 transmiterea bacteriilor și ciupercilor patogene (micotoxigene);
 - 12 - granulele rezultate au o rezistență mecanică superioară, datorită interconectării
 - 13 diatomitei cu celelalte componente, și o densitate aparentă apropiată de cea a cerealelor
 - 14 boabe;
 - 15 - compoziția este bazată exclusiv pe ingrediente naturale netoxice, nepoluante, ieftine
 - 16 și accesibile;
 - 17 - procedeul de obținere implică o tehnologie simplă, curată, eficientă energetic și
 - 18 lipsită de ape reziduale sau deșeuri tehnologice, ușor de ridicat la scară.

19 Se dau în continuare 4 exemple nelimitative de realizare a invenției.

Exemplul 1

21 Într-o instalație de laborator compusă din balon de sticlă cu capacitate de 1 l,

22 prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic, termometru și pâlnie de picurare, se

23 încălzește la 55...60°C o cantitate de 150 g ulei vegetal de rapiță, obținut prin presare la rece

24 (Luna Solai, România). Se adaugă cu picătura, sub agitare, 150 ml soluție apoasă 25% KOH

25 (solzi puritate 89,3% - producător Lach-Ner, Republica Cehă), și se definitivează reacția de

26 saponificare încă 2...2,5 h, fără încălzire exterioară, după care se ajustează pH-ul la 8...8,5

27 cu 30 g acid acetic. Se obține o emulsie concentrată, în care se adaugă, prin picurare sub

28 agitare, la temperatura ambiantă, 35 g ulei volatil de cimbru (Solaris, România), și se mai

29 agită pentru omogenizare încă 30 min. Din emulsia fluidă obținută se picură 70 g într-un

30 tambur metalic rotativ, de laborator, încărcat cu un amestec de prafuri obținut din 120 g

31 diatomită din cariera de la Pătârlagele, România, și 2 g atractant natural de la hidrodistilarea

32 drojdiei de vin roșu (Murfatlar). Se obțin 180 g granule umede, care, după uscare cu aer la

33 presiune și temperatura ambiantă, se cern pe site metalice, obținându-se 160 g produs uscat

34 cu granulații de 2 mm, 1,6 mm și 1,02 mm.

Exemplul 2

35 În emulsia de săpun potasic, obținută la exemplul 1, se adaugă, prin picurare sub

36 agitare, la temperatura ambiantă, 5 g ulei volatil, și se mai agită pentru omogenizare încă

37 10 min. O porțiune de 18 g din emulsia obținută se diluează cu apă 1:10, și se introduce într-un

38 granulador în pat fluidizat de laborator, tip Glatt, la temperatura de 25...30°C, volum de 50 mc

39 aer/h și presiune de 1 bar, timp de 45 min, pentru condiționare uscată, cu 13 g amestec de

40 prafuri obținut din diatomită cu atractant ecologic, ca în exemplul 1. Se obțin 22 g microgranule

41 uscate.

Exemplul 3

42 În masa de reacție obținută ca în exemplul 1, din săpun potasic și ulei volatil, se

43 introduc 20 ml dintr-o suspensie apoasă 5% de amidon de porumb pregelatinizat prin

44 încălzire la 90...95°C, timp de 5...10 min. Din pasta fluidă obținută se adaugă prin picurare

45

RO 131824 B1

100 g într-un tambur metalic rotativ de laborator, încărcat cu un amestec de prafuri obținut din 150 g diatomită și 3 g blaz de la hidrodistilarea drojdiei de vinificație. După uscare la aer, în condiții de presiune și temperatură ambiantă, se obțin 220 g granule care se cern pe site metalice cu ochiuri de 2 mm, 1,6 mm și 1,02 mm. 1
3

Exemplul 4

Granulele uleioase din exemplul 1 se sfărâmă până la obținerea unei pulberi fine, care se pulverizează în granulatorul rotativ cu o soluție hidroalcoolică de amidon 5% pregelatinizat, până la obținerea unor granule ferme, care se usucă la aer, presiune și temperatură ambiantă. 5
7
9

RO 131824 B1

Revendicări

1

3 1. Produs ecologic pentru tratamentul depozitelor de cereale, **caracterizat prin**
4 **aceea că** este constituit din 15...25% săruri de potasiu ale acizilor grași din ulei vegetal,
5 3...5% acetat de potasiu, 1,5...3% glicerină, 1...5% ulei esențial bioactiv, 2...3% atrăctant
6 ecologic, 40...65% diatomită, 1...2% amidon, 1,5...2% substanțe nesaponificabile și până la
7 100% apă.

8 2. Produs conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** uleiul vegetal nevolatil
9 este reprezentat de uleiuri brute obținute prin presarea la rece a semințelor oleaginoase de
10 rapiță, soia, muștar, camelină, ricin, iar uleiul esențial bioactiv este reprezentat de unul sau
11 mai multe uleiuri volatile obținute prin extracție din plante aromatice sau medicinale, din flora
12 spontană sau cultivată, cu proprietăți insectofungicide recunoscute, cum ar fi cimbru,
13 cimbrisor, busuioc, rozmarin, oregano, scorțișoară, coriandru, pelin, cuișoare.

14 3. Produs conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** atrăctantul ecologic
15 este un hidrodilat de drojdie de vin, care conține minimum 12% alcool amilic, cel puțin
16 1,5% caprat de etil și cel puțin 2% laurat de etil, și/sau blazul concentrat după separarea
17 pereților celulari de drojdie epuizată, conținând drept constituenți majoritari minimum 0,25%
18 polizaharide, minimum 3% tartrați de sodiu și potasiu, peste 78% glicerină naturală de
19 fermentație și pigmenți antocianici.

20 4. Procedeu de obținere a produsului definit la revendicarea 1, **caracterizat prin**
21 **aceea că** este constituit din următoarele etape: saponificarea uleiului vegetal cu soluție
22 apoasă de hidroxid de potasiu, prin agitare la temperatura de 52°C, imobilizarea uleiului
23 volatil în emulsia de săpun, prin conservare la rece, încapsularea miezului uleios în înveliș
24 organomineral, prin granulare în pat rotativ sau fluidizat, uscarea granulelor la aer, în condiții
25 de presiune și temperatură ambiantă, și cernerea granulelor pe site de diferite dimensiuni,
în vederea ambalării.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 229/2019