



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00817

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

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

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs ecologic pentru tratamentul depozitelor de cereale, și la un procedeu de obținere a acestuia. Produsul conform invenției este constituit, în procente masice, 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 bioactiv, 2...3% atractant ecologic, 40...65% diatomită, 1...2% amidon, 1,5...2% substanțe nesaponificabile și, în rest, apă. Procedeu conform invenției constă în

saponificarea uleiului vegetal cu soluție apoasă de hidroxid de potasiu, prin agitare la temperatura de 52°C, imobilizarea uleiului volatil în emulsia de săpun, încapsularea miezului uleios în înveliș organomineral, prin granulare în pat rotativ sau fluidizat, uscarea și cernerea granulelor pe site de diferite dimensiuni, în vederea ambalării.

Revendicări: 4



PRODUS ECOLOGIC PENTRU TRATAMENTUL DEPOZITELOR DE CEREALE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la un produs ecologic pentru protecția cerealelor împotriva ciupercilor microscopice și a dăunătorilor care se dezvoltă în timpul depozitării și la un procedeu de obținere a acestuia.

Sunt cunoscute o serie de produse ecologice pentru protecția cerealelor depozitate față de ciupercile microscopice și artropode dăunătoare. Cererea de brevet US 2015208660 se referă la un insecticid mecanic realizat prin modificarea diatomitei necalcinate, cu dimensiuni ale particulelor mai mari de 20 μm , utilizând o soluție de silan cu formula $\text{X}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}-(\text{CH}_2)-\text{SiX}_3$, unde R este o grupare funcțională organică legată covalent la ambele grupări silil, iar X este o grupare hidrolizabilă. Silanul folosit este exemplificat prin clorură de 3-(trimetoxisilil) propildimetil-octadecil ammoniu. Diatomita, denumită și pământ de diatomită, este considerată cel mai eficace insecticid mecanic pentru combaterea insectelor de depozit, mecanismele de acțiune fiind deshidratarea rapidă a cuticulei prin contact și probabil blocarea sistemului digestiv după ingestie.

Diatomita este utilizată și pentru limitarea efectelor micotoxinelor produse de ciupercile microscopice care se dezvoltă pe cereale. Brevetul SUA 8257774 descrie un amestec de pamânturi diatomitice cu 5-15% dodecilamină, destinat utilizării ca absorbent pentru micotoxine. Împotriva dezvoltării fungilor (toxigeni) în timpul depozitării cerealelor se folosesc și uleiurile esențiale, care au efecte antioxidante și antimicrobiene și sunt incluse în produse utilizate ca fumiganți pentru spații de depozitare. De exemplu, cererea de brevet CN 103988898 prezintă un produs insecticid utilizat prin fumigare pentru protecția cerealelor depozitate care conține: eter acil frimasolin, athomin, etil formiat și ulei esențial de scorțișoară. Cererea de brevet WO 2015072872 dezvăluie o compoziție alcătuită din 42,1 părți de esteri etilici ai acizilor grași din ulei de in, 15 părți lecitină, 13,7 părți alcool etilic, 6 părți ulei esențial din muguri florali de *Syzygium aromaticum*, 6 părți ulei esențial din flori de *Ageratum houstonianum*, 5,6 părți săruri de potasiu ale acizi 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 substanțe nesaponificabile și săruri, destinată limitării formării de micotoxine în diferite substraturi din componenta lanțului alimentar, inclusiv în cerealele depozitate.

În scopul reducerii evaporării uleiurilor esențiale din formulările solide, în cerea de brevet US 2015264921 s-a propus microîncapsularea prin polimerizare interfacială, care utilizează poliizocianat și di- sau poliamină ori compuși di- sau polihidroxicilici, pentru formarea unei pelicule de poliuree sau poliuretan în jurul picăturii de ulei volatil, care rămâne stabilizat în miezul granulei și este eliberat gradat în spațiul țintă. O altă metodă de obținere a unui agent insecticid botanic de depozit a fost propusă în brevetul CN101906811/2010 prin microencapsularea uleiurilor esențiale (50-70 părți) cu un agent adeziv (5-10 părți) și un material (20-30 părți) de formare a peretelui în jurul miezului uleios.

Cererea de brevet EP2737799 protejează un biopesticid care conține uleiuri esențiale încapsulate și săruri de potasiu ale acizilor grași. În prima etapă uleiul vegetal este tratat la temperatura ambiantă cu o soluție de hidroxid de potasiu în prezența unui cuplu de surfactanți și un solvent, rezultând săruri de potasiu ale acizilor grași cu concentrație de 30-40%. În a doua etapă, uleiul vegetal hidrogenat sau ceara, uleiul esențial, o pereche de surfactanți și apă, sunt încălzite sub agitare, amestecul este răcit într-o manieră controlată, rezultând o suspensie de nanoparticule lipidice solide, formate dintr-un înveliș constând din ulei vegetal hidrogenat sau ceară și un miez lichid constând din uleiuri esențiale.

Un prim dezavantaj al produselor descrise mai sus este determinat de spectrul lor limitat 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 datorită densității relative reduse. 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.

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, ca și a insectelor și fungilor (toxigeni) specifici depozitelor de cereale.

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.

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 bioactiv, 2...3% atractant ecologic, 40...65% diatomită, 1...2% amidon, 1,5...2% substanțe nesaponificabile și până la 100% apă.

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 rapiță, camelină, ricin, muștar, etc. 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, cimbrisor, 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.

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 constituienți majoritari minim 0,25% polizaharide, minim 3% tartrați de sodiu și potasiu, peste 78% glicerină naturală de fermentație și pigmenți antocianici.

Diatomita folosită are următoarele caracteristici: densitate relativă de 320-430 kg/m³, o suprafață specifică cuprinsă între 10 și 30 m²/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.

Procedeul de obținere a produsului ecologic de tratament depozit este realizat conform invenției în următoarele etape: a) saponificarea uleiului vegetal cu soluție apoasă de hidroxid de potasiu prin agitare la temperatura de 52°C, cu menținerea glicerinei rezultate în amestec, urmată de neutralizarea excesului de hidroxid de potasiu cu acid acetic; b) imobilizarea uleiului volatil în emulsia de săpun prin coacervare la rece; c) încapsularea miezului uleios în înveliș organomineral prin granulare în pat rotativ sau fluidizat, împreună cu atractantul ecologic; d) uscarea

granulelor la aer în condiții de presiune și temperatură ambiantă; e) cernerea granulelor pe site de diferite dimensiuni în vederea ambalării.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Asigură atragerea insectelor din vracul de cereale datorită atractantului ecologic care include esteri volatili, caprat de etil și laurat de etil cu efect atractant pentru insectele de depozit, urmată de deshidratarea insectelor atrase în contact cu diatomita;
- Eliberează treptat ingredientele active din uleiurile esențiale, care-și exercită timp îndelungat acțiunea insecticidă, fungicidă și bactericidă;
- Are o remanentă îndelungată, deoarece după epuizarea uleiului esențial prin evaporare și sfărâmarea granulelor, praful organo-mineral rezultat nu numai că este inofensiv dacă aderă pe suprafața boabelor de cereale din vracul depozitat, dar acționează în continuare protejându-le de atacul insectelor exogene, vectori biologici pentru transmiterea bacteriilor și ciupercilor patogene (micotoxigene);
- Granulele rezultate au o rezistență mecanică superioară datorită interconectării diatomitei cu celelalte componente, și o densitate aparentă apropiată de cea a cerealelor boabe;
- Compoziția este bazată exclusiv pe ingrediente naturale netoxice, nepoluante, ieftine și accesibile;
- Procedul de obținere implică o tehnologie simplă, curată, eficientă energetic și lipsită de ape reziduale sau deșeuri tehnologice, ușor de ridicat la scară.

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

Exemplul 1.

Intr-o instalație de laborator compusă din balon de sticlă cu capacitate de 1 litru, prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic, termometru și pîlnie de picurare, se încălzește la 55-60°C o cantitate de 150 grame ulei vegetal de rapiță obținut prin presare la rece (Luna Solai, România). Se adaugă cu picătura sub agitare 150 ml soluție apoasă 25% KOH (solzi puritate 89,3%-producător Lach-Ner, Republica Cehă) și se definitivează reacția de saponificare încă 2-2,5 ore, fără încălzire exterioară, după care se ajustează pH-ul la 8-8,5 cu 30 g acid acetic. Se obține o emulsie concentrată în care se adaugă prin picurare sub agitare, la

temperatura ambiantă, 35 grame ulei volatil de cimbru (Solaris, România) și se mai agită pentru omogenizare încă 30 minute. Din emulsia fluidă obținută se picură 70 grame într-un tambur metalic rotativ de laborator încărcat cu un amestec de prafuri obținut din 120 grame diatomită din cariera de la Pătârlagele, România și 2 grame atractant natural de la hidrodistilarea drojdiei de vin roșu (Murfatlar). Se obțin 180 grame granule umede care, după uscare cu aer la presiune și temperatura ambiantă, se cern pe site metalice obținându-se 160 grame produs uscat cu granulații de 2 mm; 1,6 mm și 1,02 mm.

Exemplul 2

În emulsia de săpun potasic obținută la exemplul 1, se adaugă prin picurare sub agitare, la temperatura ambiantă, 5 grame ulei volatil și se mai agită pentru omogenizare încă 10 minute. O porțiune de 18 grame din emulsia obținută se diluează cu apă 1:10 și se introduce într-un granulador în pat fluidizat de laborator tip Glatt, la temperatura de 25-30°C, volum de 50 mc aer/oră și presiune de 1 bar, timp de 45 minute, pentru condiționare uscată cu 13 grame amestec de prafuri obținut din diatomită cu atractant ecologic ca în exemplul 1. Se obțin 22 grame microgranule uscate.

Exemplul 3

În masa de reacție obținută ca în exemplul 1 din săpun potasic și ulei volatil se introduc 20 ml dintr-o suspensie apoasă 5% de amidon de porumb pregelatinizat prin încălzire la 90-95°C, timp de 5-10 minute. Din pasta fluidă obținută se adaugă prin picurare 100 de grame într-un tambur metalic rotativ de laborator încărcat cu un amestec de prafuri obținut din 150 grame diatomită și 3 grame blaz de la hidrodistilarea drojdiei de vinificație. După uscare la aer în condiții de presiune și temperatură ambiantă, se obțin 220 grame granule care se cern pe site metalice cu ochiuri de 2 mm; 1,6 mm și 1,02 mm.

Exemplul 4

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

PRODUS ECOLOGIC PENTRU TRATAMENTUL DEPOZITELOR DE CEREALE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Revendicări

1. Produs ecologic pentru tratamentul depozitelor de cereale caracterizat prin aceea că 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 bioactiv, 2...3% atrăctant ecologic, 40...65% diatomită, 1...2% amidon, 1,5...2% substanțe nesaponificabile și până la 100% apă.

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

3. Produs conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că atrăctantul 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 minim 0,25% polizaharide, minim 3% tartrați de sodiu și potasiu, peste 78% glicerină naturală de fermentație și pigmenți antocianici.

4. Procedu de obținere a produsului conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că este constituit din următoarele etape principale: a) saponificarea uleiului vegetal cu soluție apoasă de hidroxid de potasiu prin agitare la temperatura de 52°C; b) imobilizarea uleiului volatil în emulsia de săpun prin coacervare la rece; c) încapsularea miezului uleios în înveliș organomineral prin granulare în pat rotativ sau fluidizat; d) uscarea granulelor la aer în condiții de presiune și temperatură ambiantă; e) cernerea granulelor pe site de diferite dimensiuni în vederea ambalării.