



MD 2867 F1 2005.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 2867 (13) F1
(51) Int. Cl.⁷: A 01 N 25/32;
C 02 F 1/461

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
<p>(21) Nr. depozit: a 2004 0262 (22) Data depozit: 2004.11.08</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2005.10.31, BOPI nr. 10/2005</p>
<p>(71) Solicitanți: FIRMA DE PRODUCERE ȘI COMERȚ "BIOPROTECT", MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p> <p>(72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; STRELEȚ Valerii, MD; COVALIOVA Olga, MD; GĂINĂ Boris, MD; CINCILEI Angela, MD; DUCA Gheorghe, MD; DRAGALIN Ion, MD</p> <p>(73) Titulari: FIRMA DE PRODUCERE ȘI COMERȚ "BIOPROTECT", MD; UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de tratare a plantelor
(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la procedee de protecție chimică a plantelor de insectele dăunătoare și poate fi aplicată în agricultură pentru dezactivarea insecticidelor înainte de recoltare.

Procedeul de tratare a plantelor, conform invenției, include tratarea extraradiculară cu insecticide și tratarea extraradiculară suplimentară cu soluție de dezactivare ce conține apă tratată electrochimic, în care sunt dizolvați 0,5...1,0 mL/L apă oxigenată și 0,05...0,10 g/L trioxalatoferat (III) de potasiu, totodată în calitate de apă tratată

2
5 electrochimic se utilizează catolit cu pH 8,5...9,5, obținut prin electroliza apei într-un electrolizor cu spațiile anodic și catodic separate, iar tratarea cu soluția de dezactivare se efectuează cu cel puțin 3...5 zile înainte de recoltare.

10 Rezultatul constă în accelerarea degradării fotocatalitice a insecticidelor de pe suprafața plantelor.

Revendicări: 3

15

MD 2867 F1 2005.10.31

MD 2867 F1 2005.10.31

3

Descriere:

Invenția se referă la procedeele de protecție chimică a plantelor de insecte dăunătoare și poate fi aplicată în agricultură pentru dezactivarea insecticidelor înainte de recoltare.

5 Este cunoscut procedeul de tratare a plantelor, ce include pulverizarea insecticidelor pe suprafața plantelor pentru combaterea insectelor dăunătoare [1]. Însă acest procedeu presupune un termen de așteptare după ultimul tratament cu insecticid din cauza perioadei de descompunere a insecticidelor, care poate depăși o lună.

10 În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeul de tratare a plantelor, care include pregătirea soluțiilor de insecticide și pulverizarea lor [2]. În acest caz, în calitate de reagenți chimici sunt folosiți componenți activi – compuși organici de structură diferită, inclusiv dinitrofenoli, tiocianați organici, hidrocarburi de clor, carbamați, compuși fosforoorganici ș.a. Însă perioada lungă de semidescompunere a componenților activi – 1 lună și mai mult – condiționează poluarea mediului înconjurător și prezintă un pericol ecologic.

15 Unele specii de insecte (de exemplu, viermele-mărului), ating dezvoltarea maximă în perioada recoltării fructelor. La utilizarea acestui procedeu recolta poate fi contaminată cu reziduuri de insecticide, iar consumul ei prezintă un pericol potențial. Recoltarea fructelor înainte ca ingredientul activ al insecticidelor utilizate să se descompună conduce la contaminarea producției cu substanțe reziduale toxice și poate cauza boli grave consumatorilor. Pentru a evita aceste neajunsuri, se recurge la anularea ultimului tratament cu insecticid sau se recoltează mai târziu producția. În

20 primul caz, recolta poate fi vătămată și compromisă, al doilea caz este economic neavantajos. Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în micșorarea pericolului ecologic și a riscului îmbolnăvirii populației prin sporirea purității producției agricole.

25 Procedeul de tratare a plantelor, conform invenției, include tratarea extraradiculară cu insecticide și tratarea extraradiculară suplimentară cu soluție de dezactivare ce conține apă tratată electrochimic, în care sunt dizolvați 0,5...1,0 mL/L apă oxigenată și 0,05...0,10 g/L trioxalatoferat (III) de potasiu, totodată în calitate de apă tratată electrochimic se utilizează catolit cu pH 8,5...9,5, obținut prin electroliza apei într-un electrolizor cu spațiile anodic și catodic separate, iar tratarea cu soluția de dezactivare se efectuează cu cel puțin 3...5 zile înainte de recoltare.

30 Totodată prepararea soluției de dezactivare și tratarea suplimentară se efectuează în decurs de 2...5 ore după efectuarea electrolizei apei, în orele de dimineață sau de zi, în condițiile expunerii plantelor razelor solare.

Rezultatul invenției constă în accelerarea degradării fotocatalitice a insecticidelor dispersate pe suprafața plantelor, asigurând astfel diminuarea pericolului ecologic și a riscului îmbolnăvirii populației.

35 Conform regulamentelor, anual se efectuează 2...4 tratări ale plantelor cu insecticide. Este cunoscut că ultimul tratament prezintă un pericol ecologic real, deoarece, de exemplu, pentru a nimici viermele-mărului, perioada de stropire a fructelor cu insecticid poate fi 4...7 zile până la recoltare, pe când perioada de descompunere a insecticidului alcătuiește 25 zile. Astfel, cipermetrina în concentrație de 250 g/L constituie ingredientul activ al insecticidelor Clarus 250 EC al firmei Strand Group Holdings Ltd (Africa de Sud) și Cipi 250 EC al firmei Agrotrade Ltd (Bulgaria) – insecticide cu acțiune de contact folosite pentru protecția chimică a plantelor, eficiente în combaterea viermelui-mărului și al prunelor, moliilor tortricide, moliei miniere, gărgăriței bobocilor de măr, păduchilor, ploșnițelor ș.a.

40 Pentru prepararea soluției de dezactivare a fost utilizată apă oxigenată, un produs tehnic cu concentrația de 30...33%. Trioxalatoferatul (III) de potasiu ($K_3[Fe(C_2O_4)]_3 \cdot 3H_2O$) a fost obținut prin adiționarea unei cantități stehiometrice de oxalat de potasiu ($K_2C_2O_4$) la soluția sărurilor de Fe (III).

45 Activarea electrolică a apei este efectuată într-un electrolizor cu spațiile anodic și catodic separate fie printr-o diafragmă inertă (țesătură belting sau de marca Clorin), fie printr-o diafragmă cu schimb ionic, care formează un spațiu anodic cu anod perforat din grafit și un spațiu catodic cu catod perforat din oțel inoxidabil, de exemplu, de marca X12H9T. Electrozii sunt amplasați pe ambele părți ale diafragmei la 10...15 mm pentru a diminua pierderile ohmice în procesul electrolizei. Intensitatea curentului constituie 1...2 A/dm². Durata ciclului de activare a apei în electrolizorul cu acțiune periodică este de 15...25 min. Acest proces poate decurge și în regim

55 continuu, de exemplu, cu utilizarea electrolizorului bloc-modul de tip Изумруд, produs de ІЗР Экрэн (Moscova, F.Rusă), sau a analogilor lui. Pentru pregătirea soluției se utilizează catolitul cu pH-ul 8,5...9,0, care asigură stabilitate sporită, durată lungă de acțiune și grad înalt al activității fotochimice apei oxigenate în raport cu insecticidele organice. Totodată, însăși apa fotochimic activată posedă proprietăți bactericide, astfel

MD 2867 F1 2005.10.31

4

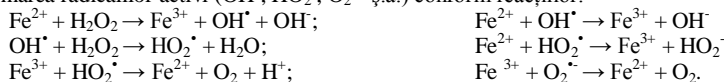
sporind efectul pesticidelor și accelerând nimicirea insectelor parazite și a microorganismelor dăunătoare responsabile de maladiile plantelor agricole.

Anolitul cu pH-ul 5...6 posedă proprietăți dezinfectante și poate fi utilizat și în alte scopuri.

5 Unele restricții de utilizare a apei electrochimic activate sunt condiționate de relaxarea treptată, timp de 1...2 zile, a proprietăților ei, iar de ce pregătirea soluțiilor se efectuează nemijlocit la locul pulverizării lor și înaintea tratamentului plantelor.

Apa oxigenată din compoziția soluției, având proprietăți oxidante puternice, contribuie la descompunerea compușilor organici, a insecticidelor în special.

10 Trioxalatoferatul (III) de potasiu din compoziția soluției posedă o susceptibilitate la lumină. În dependență de cantitatea de energie luminoasă absorbită, ionii fierului trivalent oxidează ionii de acid oxalic până la carbonic, devenind bivalenți. Ulterior, la interacțiunea cu moleculele apei oxigenate și în prezența iradierii ultraviolete a razelor solare, ionii de fier manifestă proprietăți catalitice, datorită cărora, în analogie cu reagentul Fenton, au loc mai multe procese redox cu formarea radicalilor activi (OH^* , HO_2^* , O_2^{*-} ș.a.) conform reacțiilor:



15 Totalitatea reacțiilor decurge conform mecanismului radical în lanț și ion-molecular și asigură distrucția eficientă și mineralizarea compușilor organici cu formarea unor componenți anorganici inofensivi (H_2O , CO_2 ș.a.).

Deoarece reacțiile descrise decurg ca procese fotocatalitice sub acțiunea iradierii ultraviolete a luminii zilei, considerăm rațional tratamentul plantelor în orele de dimineață și ziua, pentru a valorifica din plin iluminarea solară. Procesele de distrucție, conform condițiilor procedurii propus, decurg în special pe parcursul primelor 1...2 zile, și doar într-o mică măsură în următoarele 1...2 zile. Concentrațiile joase ale reagenților utilizați nu afectează aspectul exterior și calitățile gustative ale fructelor și legumelor. Ca rezultat, la etapa finală a procesului, peste 5...7 zile, produsele reagenților pulverizați (apa oxigenată și trioxalatoferatul (III) de potasiu) pe suprafața plantelor, precum și insecticidele nu au fost depistate. În așa mod au fost atinse obiectivele propuse – sporirea purității ecologice a producției agricole, diminuarea pericolului ecologic și a riscului îmbolnăvirii populației.

Exemplu

30 A fost efectuat tratamentul experimental al unei livezi de meri cu suprafața totală de 0,2 ha, divizată în 4 variante. Două variante au fost tratate cu insecticidul Clarus 250 EC, iar alte două cu insecticidul Cipi 250 EC, cu utilizarea fiecărui preparat câte 0,15 kg la 100 L apă. După 5 zile pentru plantele unei variante a fiecărui insecticid s-a efectuat tratamentul de dezactivare cu o soluție având următoarea compoziție:

apă oxigenată (H_2O_2),	1,0 mL/L
trioxalatoferat (III) de potasiu ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0,1 g/L.

35 Componentele au fost dizolvate în apă prelucrată electrochimic, și anume în catolit cu pH-ul 9, obținut la electroliza apei în electrolizorul cu spațiile anodic și catodic separate. Soluția a fost preparată timp de 4 ore după activarea apei, iar tratamentul a fost efectuat în orele de dimineață și ziua, la iradierea solară.

40 O partidă de mere (1 kg) a fost analizată peste 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20 și 25 zile cu scopul depistării cantităților reziduale de cipermetrină, extrasă de pe suprafața fructelor cu soluție apoasă de acetonă 5%. Apoi s-a recurs la reextragerea cu hexan, evaporat ulterior până la rest uscat în evaporatorul cu vid la temperatura de cel mult 50°C. Reziduul astfel obținut a fost dizolvat în amestecul hexan-acetonă (4:1) și cromatografiat.

45 Analiza calitativă a fost efectuată pe plăci Silufol 254 cu dezvoltarea în UV și argint amoniacal, iar analiza cantitativă – la cromatograful gaz-lichid IJBET-500M cu detector electronocaptiv. Rezultatele analizelor chimice sunt prezentate în tabel.

50 Rezultatele obținute atestă că după primul tratament al plantelor conținutul cipermetrinei pe fructele de măr constituia 0,78 (variante Clarus 250 EC) și 0,86 mg/kg (variante Cipi 250 EC), scăzând în primele 5 zile până la 0,57 și, respectiv, 0,62 mg/kg. Peste 5 zile, o jumătate de livadă experimentală a fost tratată suplimentar cu soluție de dezactivare, în urma cărui fapt s-a produs descompunerea completă a insecticidului în următoarele 3...4 zile, pe când în partea livezii netratate cu soluție de dezactivare perioada de descompunere totală a alcătuit 25 zile. Astfel, procesul descompunerii insecticidelor după condițiile propuse în invenție a fost accelerat de 4,0...4,5 ori în raport cu condițiile celei mai apropiate soluții. Merele prelucrate cu soluția de dezactivare nu și-au schimbat aspectul exterior și nu au fost atacate de viermi, astfel obținându-se o producție ecologic pură. Recolta medie pe loturile experimentale, prelucrate conform condițiilor propuse, a constituit

MD 2867 F1 2005.10.31

5

504 kg, iar pe loturile egale ca dimensiuni și prelucrate conform condițiilor celei mai apropiate soluții – 486 kg, fapt care atestă acțiunea pozitivă a soluției propuse.

Condiții	Preparat	Concentrația cipermetrinei în mere, mg/kg									
		Inițial	Zile după tratamentul plantelor								
			5	6	7	8	9	10	15	20	25
Invenția propusă	Clarus 250 EC	0,78	0,57	0,18	0,12	0,07	-	-	-	-	-
	Cipi 250 EC	0,86	0,62	0,32	0,15	0,08	urme	-	-	-	-
Cea mai apropiată soluție	Clarus 250 EC	0,78	0,57	Nu au fost analizate	0,43	Nu au fost analizate	Nu au fost analizate	0,32	0,22	0,10	urme
	Cipi 250 EC	0,86	0,62		0,45			0,35	0,23	0,12	urme

5 Astfel, soluția propusă accelerează degradarea fotocatalitică a insecticidelor, asigurând astfel sporirea purității ecologice a producției agricole.

10 (57) Revendicări:

1. Procedeu de tratare a plantelor care include tratarea extraradiculară cu insecticide, **caracterizat prin aceea că** suplimentar se efectuează tratarea extraradiculară cu soluție de dezactivare care conține apă tratată electrochimic, în care sunt dizolvați apă oxigenată și trioxalatoferat (III) de potasiu în cantitate de 0,5...1,0 mL/L și, respectiv, 0,05...0,10 g/L, totodată în calitate de apă tratată electrochimic se utilizează catolul cu pH 8,5...9,5, obținut prin electroliza apei în electrolizor cu spațiile anodic și catodic separate, iar tratarea cu soluția de dezactivare se efectuează cu cel puțin 3...5 zile înainte de recoltare.

2. Procedeu, conform revendicării, **caracterizat prin aceea că** prepararea soluției de dezactivare și tratarea suplimentară se efectuează în decurs de 2...5 ore după efectuarea electrolizei apei, în orele de dimineață sau de zi, în condițiile expunerii plantelor razelor solare.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. Registrul de Stat al produselor de uz fitosanitar și al fertilizanților. Chișinău, 2003, 380 p.
2. Химическая защита растений. Под ред. Груздева Г.С. М., Агропромиздат, 1987, p. 45...54

Director Departament:

CRECETOV Veaceslav

Examinator:

GUȘAN Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria