



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00693

(22) Data de depozit: 29/10/2019

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPL. INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CONSTANTINESCU-ARUXANDEI DIANA,
ȘOS.MIHAI BRAVU, NR.297, BL.15A, SC.A,
ET.1, AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• TRICĂ BOGDAN, BLVD.1MAI, NR.31,
BL.C11, SC.A, ET.6, AP.26, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DIMITRIU LUMINIȚA,
ALEEA BARAJULUI BICAZ, NR.9, BL.M31,
SC.B, ET.2, AP.408, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SOMOGHI RALUCA,
STR.GH.GR.CANTACUZINO, NR.208A,
BL.133 C, SC.A, ET.1, AP.4, PLOIEȘTI, PH,
RO

(54) PRODUSE MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ
DE NANOMATERIALE SILICIOASE NATURALE
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs multifuncțional pe bază de nanomateriale silicioase naturale și la un procedeu de obținere a acestuia cu utilizare în horticultură. Produsul, conform invenției, este constituit în procente în greutate din 64% material natural nanosilicios, 12...15% acid alginic, 11...12% solvent eutectic format din clorură de colină și 2,3-butanol, în raport 1:3, 5...6% bicarbonat de sodiu, 1...2% lecitină, 0,011...0,012% nanoparticule de seleniu, 0,011...0,018% polifenoli din frunze de cătină, și în rest, apă reziduală. Procedeu, conform invenției, cuprinde etapele de: solubilizare a polifenolilor

din frunze de cătină în solvent eutectic, amestecarea materialului nanosilicios cu solvent eutectic în care s-au extras polifenolii din frunze de cătină și apă, adăugarea treptată a unei soluții de selenit de sodiu pentru a forma nanoparticule de selenit zerovalent, uscarea pastei formate și amestecarea cu acid alginic și bicarbonat de sodiu, granulara umedă a amestecului cu soluție alcoolică conținând lecitină și uscarea produsului rezultat la temperatura de maximum 60°C.

Revendicări: 3



PRODUSE MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE NANOMATERIALE SILICIOASE NATURALE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA

Prezenta invenție se referă la produse multifuncționale pe bază de nanomateriale naturale silicioase, diatomită și/sau zeolit, destinate utilizării în horticultură, pentru protecția arborilor și arbuștilor fructiferi împotriva stresurilor biotice și abiotice, și la un procedeu de obținere a acestora.

Sunt cunoscute o serie întreagă de produse pe bază de nanomateriale naturale silicioase, ca de ex. diatomită sau zeolit, care sunt utilizate pentru protecția și nutriția plantelor cultivate. Diatomita (denumită și diatomit sau pământel de diatomee) este o rocă sedimentară formată din depunerea cochiliilor algelor microscopice monocelulare din clasa *Bacillariophyceae* (diatomee). Produsele pe bază de diatomită, care au un conținut între 85-96% bioxid de siliciu amorf, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, recunoscute pentru capacitatea lor de a limita dezvoltarea insectelor dăunătoare și a fungilor micotoxigeni în cerealele depozitate (Nkpay, 2006), s-au dovedit a avea o acțiune insecto-fungicide semnificativă și atunci când au fost aplicate foliar (Singh & Singh, 2016). Zeoliții naturali, aluminosilicați hidratați cu structură deschisă formați la contactul cenușilor piroclastice cu apa, sunt utilizați în agricultură ca ameliorator de sol (Mumpton, 1999) și pentru protecția părților aeriene ale plantelor de cultură (De Smedt et al., 2015). Pentru că sunt produse naturale, aceste materiale minerale nanosilicioase, diatomita și zeoliții, sunt permise pentru a fi utilizate pentru protecția și nutriția plantelor cultivate în sisteme de agricultură ecologică / organică (Korunic, 1998, Eroglu et al., 2017)

Un prim dezavantaj al utilizării acestor produse pentru tratamentele foliare este determinat de dificultatea aplicării lor pe scară largă. Pulberile de prăfuit nu permit o acoperire corespunzătoare a foliajelor pomilor fructiferi și generează riscuri pentru sănătatea muncitorilor care aplică astfel de produse (Zhang et al., 2014). Suspensiile de diatomită sau zeolit în apă sunt instabile și dificil de pulverizat. Aceste materiale naturale nanosilicioase au numeroase grupări hidroxil, care interacționează puternic prin legături de hidrogen și produc aglomerări care înfundă duzele de stropit. Există deci necesitatea de a dezvolta formulări ale materialelor naturale nanosilicioase care să formeze suspensii (relativ) stabile în apă, cu caracteristici de curgere care să facă posibilă aplicarea prin pulverizare.

Cererea de brevet US 2017164610 A1 se referă la un produs pe bază de diatomită modificată prin silanizare. Silanizarea se realizează prin reacția cu un silan cu formula $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, în care n este egal cu 0-3, R este o grupare funcțional organică, iar X

este o grupare hidrolizabilă. Silanul revendicat este clorură de 3-(trimethoxisilil) propildimetil-octadecil ammoniu. Prin silanizare diatomita își îmbunătățește sensibil suspendabilitatea în apă, permițând o mai bună aplicare prin stropire. Datorită folosirii unui produs chimic de sinteză, procedeul nu este însă compatibil cu sistemele de agricultură ecologică / organică. În cazul aplicării acestei soluții de silanizare se pierde unul din avantajele importante ale diatomitei, respectiv acceptarea ei ca produs permis pentru agricultura ecologică / organică.

Cererea de brevet US 2012172222 A1 descrie o compoziție care include 95% - 99,9% zeoliți și 0,1% - 5% aditivi care conferă caracteristici îmbunătățite ale dispersibilității într-un mediu apos. Aditivii sunt: homopolimerii sau copolimeri acrilici în dispersie apoasă sau sărurile acestora, lignosufonat de sodiu sau amestecuri de componente, cum ar fi sarea de sodiu a acidului sulfonat-diisopropilnaftalenic de sodiu, acid naftalenesulfonic și alcooli primari etoxilați. Și în acest caz utilizarea produselor chimice de sinteză face ca produsul rezultat să nu fie compatibil cu sistemele de agricultură organică, pierzându-se unul din avantajele zeoliților naturali.

Este necesar din punct de vedere practic ca formulările acestor materiale naturale nanosilicioase să nu se limiteze la a fi aplicabile prin pulverizare, ci să determine și creșterea selectivității față de organismele ne-țintă. Acțiunea de protecție a foliajului plantelor față de agenții dăunători nu este determinată de compoziția chimică, ci caracteristicile fizice, respectiv de capacitatea ridicată de absorbție a acestor materiale naturale silicioase, cu un raport foarte mare suprafață – volum (Korunic, 1998, Nakhli et al., 2017). Acest raport mare suprafață – volum, rezultat ca urmare a existenței diferitelor tipuri de nanostructuri poroase în componența diatomitei și a zeoliților, favorizează absorbția lipidelor din cuticula insectelor, reducând eficacitatea acestora ca barieră de permeabilitate pentru apă (Korunic, 1998, De Smedt et al., 2015). Efectul abraziv amplifică distrugerea cuticulei insectelor și accelerează deshidratarea acestora. Apa eliberată din insecte este reținută de grupările hidrofiele din componența porilor nanomaterialelor silicioase. O acțiune desicantă similară este implicată și în efectul de limitare a dezvoltării fungilor (De Smedt et al., 2015).

Efectul de deshidratare se produce însă și asupra frunzelor și insectelor benefice – prădători din familia Coccinellidae de ex. (Ulrichs et al., 2001). Deci sunt necesare formulări prin care să crească selectivitatea acțiunii desicante a diatomitei și zeoliților naturali.

În cazul plantelor, stresul hidric suplimentar indus de acțiunea materialelor naturale nanosilicioase ar putea fi compensat de o eliberare mai accelerată a siliciului

solubil din astfel de structuri. Siliciul solubil (acid ortosilicic H_4SiO_4 și di-merii / tri-merii săi) care s-ar elibera din nanomaterialele silicioase are o acțiune de biostimulant pentru plante (Savvas & Ntatsi, 2015), și ar putea determina creșterea toleranței la stresul hidric. Nanomaterialele silicioase eliberează însă lent siliciul solubil (Duboc et al., 2019), iar pentru a accelera această eliberare sunt necesare procedee de activare care să nu afecteze posibilitatea de a certifica pentru agricultura ecologică produsele rezultate.

Este un obiect al acestei invenții de a descrie o compoziție pe bază de materiale nanosilicioase, diatomită și zeolit, care să formeze suspensii (relativ) stabile în apă, cu caracteristici de curgere care să facă posibilă aplicarea prin pulverizare.

Este un alt obiect al acestei invenții de a obține o compoziție pe bază de materiale nanosilicioase, diatomită și zeolit, care să elibereze lent siliciul solubil, în special acid silicic H_4SiO_4 , care să fie stabilizat, pentru a preveni policondensarea / polimerizarea sa și a menține efectul de biostimulant pentru plante.

Este un alt obiect al acestei invenții de a obține o compoziție prin care se amplifică efectul de biostimulant pentru plante al siliciului și se crește concomitent selectivitatea pentru insectele utile, prădători din familia Coccinellidae.

Este un alt obiect al acestei invenții de a prezenta procedeul prin care să se obțină astfel de compoziții, aplicabile prin pulverizare și cu selectivitate ridicată.

Compoziția, conform invenției, este alcătuită din: 64 grame material natural nanosilicios, 12-15 grame acid alginic, 11-12 grame solvent eutectic format din clorură de colină și 2,3 butandiol, în raport molar de 1-3, 5-6 grame bicarbonat de sodiu, 1-2 grame lecitină, 11-12 mg nanoparticule seleniu, 11-18 mg polifenoli din frunze de cătină, restul până la 100 grame fiind apă reziduală.

Procedeul, conform invenției, este alcătuit din următoarele etape:

- Solubilizarea polifenolilor din frunze de cătină în solvent eutectic, format din clorură de colină și 2,3 butandiol, în raport molar de 1-3, în raport de 1 g frunze de cătină la 20 ml solvent eutectic;
- Amestecarea la moară cu bile timp de 30 min a materialului nanosilicios cu solventul eutectic în care s-au extras polifenoli din frunze de cătină și apă, în raport de 64 grame material natural nanosilicios la 11-12 grame solvent eutectic cu polifenoli și 75 grame de apă;
- Adăugarea treptată timp de 10 min a 12-15 ml de soluție 10 mM selenit de sodiu, pentru a forma nanoparticule de seleniu zerovalent;
- Uscarea pastei formate din materialul natural nanosilicios, solventul natural eutectic, polifenoli și nanoseleniu timp de 4 ore la $80^{\circ}C$;

- Amestecarea celor 75-76 grame, material uscat, cu 12-15 grame de acid alginic și 5-6 grame de bicarbonat de sodiu;
- Granularea umedă a amestecului de material uscat cu acid alginic și bicarbonat de sodiu, cu 15 ml soluție alcoolică care conține 2-2,8 grame de lecitină;
- Uscarea timp de 4-5 ore a produsului rezultat ca urmare a granulării umede în uscător cu tăvi la presiune normală și la temperatură de max. 60°C.

Avantajele compoziției și a procedeului conform invenției sunt următoarele:

- Produsul final este sub formă de granule și nu produce pulberi submicronice, potențial dăunătoare utilizatorilor, în timpul manipulării și al aplicării;
- Granulele rezultate se dispersează rapid în apă datorită sistemului efervescent acid alginic – bicarbonat;
- Materialul silicios natural este menținut în suspensie datorită efectului emulgator al alginatului de sodiu și al lecitinei;
- Este facilitată eliberarea siliciului solubil din nanomaterialele silicioase naturale, diatomită și/sau zeoliți, datorită măririi suprafeței și a grupărilor Si-OH libere, prin măcinare umedă în mori cu bile, în prezență de solvenți eutectici naturali porogeni;
- Stresul hidric care rezultă din destabilizarea cuticulei plantelor este compensat prin adăugarea unor ingrediente active care să determine o compensare a efectelor stresului hidric, respectiv compuși osmoprotectanți, respectiv colină (Singh et al., 2015), 2,3 butanediol (Shi et al., 2018) și seleniu (Ahmad et al., 2016), care-și adaugă efectul la cel al siliciului solubil;
- Seleniul (Se) este adăugat sub formă de nano-seleniu zerovalent, care are avantajul de a fi mai puțin toxic și de a elibera lent formele de seleniu bioactiv (Constantinescu-Aruxandei et al., 2018);
- Aplicarea compoziției cu Se întârzie eliberarea compușilor volatili atractanți pentru insectele prădătoare, datorită interferării cu metabolismul poliaminelor (Turakainen et al., 2008) implicate în generarea unor astfel de compuși atractanți (Ozawa et al., 2009), iar întârzierea eliberării compușilor volatili atractanți pentru insectele prădătoare (de ex. coccinelide), reduce expunerea acestora la produsele care conțin nanomateriale silicioase desicante.
- Produsele realizate conform invenției sunt multifuncționale, având și o activitate de biostimulant de creștere, datorită eliberării treptate de siliciu solubil, și o acțiune de matrice de eliberare retard a nutrienților cationici, datorită grupărilor anionice de pe suprafață.

Un efect suplimentar al siliciului solubil este cel de activare echilibrată a căilor metabolice implicate în mecanismele de apărare (Van Bockhaven et al., 2012), care este sinergică cu cea exercitată de formele active de seleniu (Emam et al., 2014), și determină creșterea toleranței plantelor la factorii de stres biotici și abiotici și la activarea metabolismului secundar și acumularea de compuși bioactivi în fructe (du Jardin, 2015).

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

Exemplul 1. În recipientul de măcinat de 50 ml al unei mori cu bile (de exemplu P100 Retsch, Verder Scientific, Haan, Germania) se aduc 20 ml solvent eutectic format din clorură de colină și 2,3 butandiol și 1 gram de pudră de frunze de cătină (*Hippophae rhamnoides*). Se introduc 5 bile de oxid de zirconiu de 3 mm, se închide moara și se extrage mecanic concomitent cu măcinarea timp de 20 min - 1 min măcinare, 1 min pauză, timp efectiv de măcinare 10 min. După cele 10 min de mecanoextracție se transferă amestecul solvent eutectic-frunze într-un tub de centrifugă. Se centrifughează pentru 15 min la 3750 x g (de exemplu într-o centrifugă Universal 320 R, Andreas Hettich, Tuttlingen, Germania) și se reține supernatantul. Se iau 11 ml de solvent eutectic din supernatant, care se adaugă, împreună cu 64 grame de diatomită (Filia, Covasna) și 75 ml apă, în recipientul de 250 al unei mori cu bile (de exemplu P100 Retsch, Verder Scientific). Diatomia folosită are cel puțin 80% silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), cu mai puțin de 5% alumina Al_2O_3 și sub 1% material cristalin. Orice diatomită cu aceleași caractere pot fi folosită pentru realizarea produsului. Se amestecă intermitent timp de 30 min - 1 min măcinare, 1 min pauză, timp efectiv de măcinare 15 min. După cele 30 min de măcinare intermitentă, materialul nanosilicios, cu solventul eutectic în care s-au extras polifenoli din frunze de cătină și apa se trece cantitativ într-un pahar erlenmeyer. Se adaugă treptat, sub agitare, timp de 10 min, 15 ml de soluție 10 mM selenit de sodiu. Apariția unei culori cărămizii ilustrează formarea nanoparticulelor de seleniu zerovalent. Pasta formată de materialul natural nanosilicios, solventul natural eutectic, polifenoli și nanoseleniu se usucă timp de 4 ore la 80°C (la etuvă, de ex. F115, Binder, Tuttlingen, Germania). După cele 4 ore se iau cele 75-76 g material uscat și se amestecă în diluție geometrică, într-un mojar de 250 ml cu 15 grame de acid alginic și 6 grame de bicarbonat de sodiu. Peste amestecul rezultat se adaugă treptat se amestecă treptat 15 ml soluție alcoolică care conține 2,8 grame de lecitină - lecitină cu o balanță hidrofil - lipofilă HLB de 4 (de ex. Yelikin®, Archer Daniels Midland, Decatur, IL, SUA). Granularea se face pe sită, iar produsul rezultat este uscat timp de

4-5 ore - de ex. într-un uscător cu tăvi la presiune normală și la temperatură de max. 60°C.

Conținutul de siliciu total și seleniu total se determină în probe prin ICP-OES (sistem Optima 2100 DV, Perkin Elmer, Waltham, MA, SUA). Se determină valori de $542 \pm 42,5$ mg/g Si și $10,32 \pm 1,17$ mg/g Se. Distribuția dimensiunii nanoparticulelor de seleniu se determină prin folosirea tehnicii non-invazive de împrăștiere a luminii laser de fundal (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Malvern, Marea Britanie). Se determină o distribuție de nanoparticule hibride cu dimensiuni cuprinse între 72 și 124 nm. Populația de nanoparticule este omogenă, cu un diametru dominant de 92 nm, volum maxim de 27,8%. Stabilitatea nanoparticulelor a fost estimată prin determinarea potențialului zeta, prin electroforeză capilară cuplată cu măsurarea mobilității particulelor prin efect Doppler (Zetasizer Nano ZS). Se determină o valoare cuprinsă între $-44 \pm 9,7$ mV, valoare care indică o bună stabilitate a populației de nanoparticule de seleniu zerovalent.

Exemplul 2. Se procedează la fel ca în exemplul 1, cu următoarele diferențe: se folosește zeolit natural (Rupea, Brașov); se iau 12 ml de supernatant; se adaugă 12 ml de soluție 10 mM de selenit de sodiu; soluția alcoolică conține 2 grame de lecitină; se adaugă ca sistem efervescent 12 grame de acid alginic și 5 grame de bicarbonat de sodiu. Zeolitul natural este un tuf vulcanic zeolitic care conține cel puțin 90% clinoptilit și are o capacitate de schimb cationic CEC de cel puțin 200 meq/100 g. Orice fel de zeolit natural cu aceleași caracteristici poate fi folosit. Se determină în final valori de $368,2 \pm 27,4$ mg/ml Si și $9,4 \pm 1,28$ mg/ml Se, pentru conținutul în siliciu total și seleniu total, cu o distribuție de nanoparticule de Se de dimensiuni cuprinse între 62 și 136 nm. Populația de nanoparticule este omogenă, cu un diametru dominant de 94 nm, volum maxim de 24,5%.

Revendicări

1. Produse multifuncționale pe bază de nanomateriale silicioase naturale, conform invenției, caracterizate prin aceea că sunt alcătuite din: 64 grame material natural nanosilicios, 12-15 grame acid alginic, 11-12 grame solvent eutectic format din clorură de colină și 2,3 butandiol, în raport molar de 1-3, 5-6 grame bicarbonat de sodiu, 1-2 grame lecitină, 11-12 mg nanoparticule seleniu, 11-18 mg polifenoli din frunze de cătină, restul până la 100 grame fiind apă reziduală.

2. Produse multifuncționale pe bază de nanomateriale silicioase naturale conform revendicării 1 caracterizate prin aceea că materiale naturale silicioase sunt diatomia, cu cel puțin 80% silice ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mai puțin de 5% alumină Al_2O_3 și sub 1% material cristalin sau zeolit natural care conține cel puțin 90% clinoptilit și are o capacitate de schimb cationic CEC de cel puțin 200 meq/100g.

3. Procedeu de obținere a materialele naturale nanosilicioase, conform invenției, caracterizate prin aceea că include următoarele etape: solubilizarea polifenolilor din frunze de cătină în solvent eutectic, format din clorură de colină și 2,3 butandiol, în raport molar de 1-3, în raport de 1 g frunze de cătină la 20 ml solvent eutectic; amestecarea la moară cu bile timp de 30 min a materialului nanosilicios cu solventul eutectic în care s-au extras polifenoli din frunze de cătină și apă, în raport de 64 grame material natural nanosilicios la 11-12 grame solvent eutectic cu polifenoli și 75 grame de apă; adăugarea treptată timp de 10 min a 12-15 ml de soluție 10 mM selenit de sodiu, pentru a forma nanoparticule de seleniu zerovalent; ascarea pastei formate din materialul natural nanosilicios, solventul natural eutectic, polifenoli și nanoseleniu timp de 4 ore la 80°C; amestecarea celor 75-76 grame, material uscat, cu 12-15 grame de acid alginic și 5-6 grame de bicarbonat de sodiu; granulara umedă a amestecului de material uscat cu acid alginic și bicarbonat de sodiu, cu 15 ml soluție alcoolică care conține 2-2,8 grame de lecitină; uscarea timp de 4-5 ore a produsului rezultat ca urmare a granulării umede în uscător cu tăvi la presiune normală și la temperatură de max. 60°C.