



MD 3668 F1 2008.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3668** ⁽¹³⁾ **F1**
(51) Int. Cl.: *A01N 59/20* (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01G 17/00 (2006.01)
C01C 3/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2008 0066 (22) Data depozit: 2008.03.06	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.08.31, BOPI nr. 8/2008
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; GAINA Boris, MD; JALBĂ Vitalii, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Pesticid pentru stropirea plantelor și procedeu de preparare a acestuia
(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la agricultură, și anume la mijloacele de combatere a dăunătorilor plantelor.

Pesticidul pentru stropirea plantelor, conform invenției, conține fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru, bentonită dispersată și ulei de fuzel în următorul raport al componentelor, g/L:

fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru	3...5
bentonită dispersată	10...15
ulei de fuzel	5...10.

Procedeu de preparare a pesticidului pentru stropirea plantelor include prepararea fero(III)-hexacianoferatului(II) de cupru prin introducerea prealabilă a bentonitei dispersate în soluția hidro-alcalină a concentratului de fero(III)-hexaciano-

2
ferat(II) de natriu sau calciu, încălzirea suspensiei obținute cu adăugarea ulterioară a unei cantități stoechiometrice de sulfat de cupru, precum și amestecarea cu ulei de fuzel. În procedeu se utilizează fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu sau calciu, obținut la tratarea alcalină a hexacianoferatului(II) de fier(III) din deșeurile cianice cleioase vinicole.

5
10 Rezultatul constă în sporirea eficacității și duratei de acțiune a preparatului.

Revendicări: 3

15

MD 3668 F1 2008.08.31

Descriere:

Invenția se referă la agricultură, și anume la mijloacele de combatere a dăunătorilor plantelor.

Este cunoscut procedeul de obținere a soluției pentru stropirea plantelor, care include amestecarea sulfatului de cupru și a unei baze cu obținerea unei soluții coloidale [1]. La baza sa stă procesul de obținere a soluției bordoleze, legat de amestecarea în soluție a sulfatului de cupru 1% și varului stins 1...1,5% (hidroxid de calciu) și formarea particulelor hidroxidului de cupru. Astfel de preparat se referă la otrăvurile intestinale, care nimerind în organismul insectelor cu plantele, duce la moartea lor. Folosirea preparatului permite micșorarea pierderilor de recolte.

Mai aproape de esența și rezultatul obținut este procedeul de obținere a lichidului cu acțiune pesticidă care conține sulfat de cristalohidrat de cupru, bentonită dispersată și ulei de fuzel [2]. Însă soluția formată în acest fel are un termen mic de folosire, legat de timpul limitat al relaxării apei electrochimic activate.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în mărirea eficacității fungicidului datorită mării activității insecticide și a proprietăților feromonice ale lui, diminuarea cheltuielilor la realizarea procesului datorită folosirii deșeurilor și micșorarea frecvenței de stropire a plantelor datorită timpului mărit de acțiune.

Esența invenției constă în aceea că pesticidul pentru stropirea plantelor conține fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru, bentonită dispersată și ulei de fuzel în următorul raport al componentelor, g/L:

fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru	3...5
bentonită dispersată	10...15
ulei de fuzel	5...10.

Procedeul de preparare a pesticidului pentru stropirea plantelor, conform invenției, include prepararea fero(III)-hexacianoferatului(II) de cupru prin introducerea prealabilă a bentonitei dispersate în soluția hidroalcalină a concentratului de fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu sau calciu, încălzirea suspensiei obținute cu adăugarea ulterioară a unei cantități stoechiometrice de sulfat de cupru, precum și amestecarea cu ulei de fuzel. În procedeu se utilizează fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu sau calciu, obținut la tratarea alcalină a hexacianoferatului(II) de fier(III) din deșeurile cianice cleioase vinicole.

Rezultatul constă în sporirea eficacității și duratei de acțiune a preparatului.

Rezultatul se obține datorită cumulării următoarelor proprietăți ale componentelor preparatului:

1) mărirea caracteristicilor de sorbție ale particulelor bentonitei dispersate în condițiile electrolizei în electrolizor cu diafragmă și formarea în microporii ei a complexului metalocianic al cuprului și fierului ce nu se spală de precipitațiile atmosferice ca component activ al preparatului chiar și în concentrații mici;

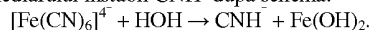
2) particulele formate în suspensia obținută posedă adeziune ridicată și stabilitate la suprafața plantelor, ceea ce mărește timpul de acțiune a lor și micșorează frecvența de stropire a plantelor;

3) micșorarea consumului de sulfat de cupru deficitar și folosirea ferocianurii ca deșeu, obținut la dezafectarea deșeurilor de cleire ale vinurilor, pentru sinteza componentului activ al fungicidului, micșorează prețul de cost al produsului obținut;

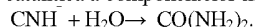
4) uleiul de fuzel ce se introduce în componența preparatului îi conferă proprietăți feromonice, care atrag insectele dăunătoare datorită mirosului de flori, și duce la moartea lor, de asemenea contribuie la cumularea proprietăților soluției, care măresc eficacitatea preparatului, de asemenea acționează ca antiseptic;

5) preparatul propus în cazul spălării de precipitațiile atmosferice și nimeririi în sol, destul de repede se supune hidrolizei și distrugerii microbiologice complete de urobacterii.

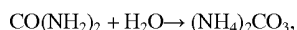
Astfel, sub acțiunea microbiologică și a proprietăților reductonice ale fermenților, ce sunt produși de microorganisme, decurg o serie de procese redox concurente, care duc la hidroliza complexului ferocianuric și la formarea intermediarului instabil CNH^- după schema:



Compusul format CNH^- , la acțiunea catalitică a componentelor minerale din sol, trece rapid în uree:

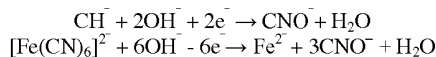


Transformarea ulterioară a ureei în amoniu este legată de procesele biochimice din sol. Sub acțiunea enzimelor, principală fiind ureaza, secretată de urobacterii, ureea se amonifică și trece în carbonat de amoniu:



care mai apoi hidrolizează și formează bicarbonatul de amoniu (NH_4HCO_3) și amoniac gazos ce ulterior se nitrifică.

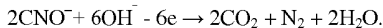
În același timp, sub acțiunea diferitelor bacterii, mai decurge un alt proces concurent redox cu formarea ionilor cianurici:



care mai apoi, deoarece sunt instabili, hidrolizează rapid și formează produse netoxice gazoase:

MD 3668 F1 2008.08.31

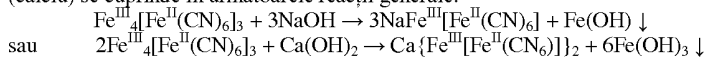
4



Astfel, sub acțiunea microbiologică are loc distrugerea complexului ferocianuric în urma hidrolizei, proceselor biochimice și transformărilor redox, ducând în final la formarea produselor inofensive, care nu poluează solul și mediul înconjurător.

5 În așa fel, ansamblul de proprietăți ale preparatului obținut după procedeul propus duce la o eficacitate înaltă a fungicidului asupra dăunătorilor plantelor. Economisirea mijloacelor la producerea preparatului se datorează folosirii deșeurilor și micșorării frecvenței de stropire datorită majorării timpului de acțiune a preparatului.

10 Procesul de obținere a formei solubile a albastrului de Berlin fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu (calciu) se cuprinde în următoarele reacții generale:



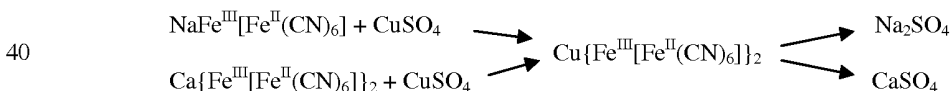
15 Separarea extractului bazic al albastrului de Berlin de particulele coloidale solide: drojdii, bentonită etc. făcându-se prin supunerea unei soluții cu concentrația 5...10% a sedimentelor de cleire a vinurilor electroflotării în trepte, separandu-se astfel impuritățile solide.

În cazul folosirii în calitate de soluție de bază a hidroxidului de calciu pot să se formeze suplimentar o serie de săruri sulfite, hidroxid și/sau carbonat de calciu.

20 Sedimentul poate fi supus dizolvării repetate cu apă și poate fi efectuată o epurare de garanție de cianuri. În componența sa, în afară de bentonită, se găsesc drojdii și alte impurități insolubile, precum și hidroxid de fier(III), care provine din albastru de Berlin prelucrat. În așa fel, sedimentul insolubil practic nu conține componente toxice, toate referindu-se la clasa a patra de pericol, și care pot fi evacuate în locuri speciale sau folosite în calitate de îngrășămintă organominerale la cultivarea culturilor tehnice furajere.

25 Soluția concentrată a albastrului de Berlin în formă solubilă poate fi adăugător supusă unei filtrări sau centrifugări, poate fi analizată calitativ prezența complexului ferocianuric și poate fi folosită la demineralizare conform metodei propuse. În legătură cu faptul că grupele CN în componența compusului sunt legate puternic în molecula complexului, ele nu sunt toxice și nu prezintă pericol în procesele de demetalizare a vinurilor. Concentrația remanentă de bază stabilizează compusul obținut care poate fi păstrat în această formă un timp îndelungat până la folosire. Pe de altă parte, această concentrație remanentă de bază nu influențează negativ asupra vinului, deoarece va fi neutralizată complet în procesul de obținere a complexului ce conține cupru.

30 Fero(III)-hexacianoferatul(II) de cupru cu formula generală $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ se obține pe calea introducerii prealabile a bentonitei dispersate în soluția apoasă de bază a fero(III)-hexacianoferatului(II) de natriu (sau calciu) forma solubilă a albastrului de Berlin cu formula generală $\text{Na}(\text{K})\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ca deșeu, format la dezafectarea prin electroflotare a deșeurilor de cleire a vinurilor și încălzirea suspensiei obținute cu o cantitate stoechiometrică de sulfat de cupru, conform reacțiilor generale:



45 După sinteza fero(III)-hexacianoferatului(II) de cupru cu concentrația cunoscută, se introduce o cantitate proporțională de ulei de fuzei.

50 Uleiul de fuzei folosit în proces este un produs secundar al industriei fermentative de producere a alcoolului etilic (din diferite cereale, cartofi etc.). Acest ulei de fuzei se obține în special în procesul de fermentare a aminoacizilor, care se obțin la hidroliză din proteinele provenite de la procesele de schimb ale drojdiilor, cantitatea cărora se mărește pe parcurs. El este fracția de coadă obținută la distilarea fracționară a alcoolului brut și prezintă un amestec de alcooli butirici izoamilici și alți omologi superiori. De asemenea o cantitate de acizi grași și unii eteri ai lor care în mediu slab bazic duc la formarea proprietăților de substanță tensioactivă a fungicidului datorită cărora se stabilizează suspensia și se asigură o adeziune mai stabilă de suprafața plantei.

55 O proprietate importantă a uleiului de fuzei în componența fungicidului este faptul că manifestă efect sinergic mărind activitatea biologică a componentului de bază - fero(III)-hexacianoferatului(II) de cupru, și depășește suma efectelor componentelor separate, mărind în general eficacitatea preparatului.

60 Astfel, se asigură atingerea scopurilor propuse, îndreptate spre mărirea eficacității fungicidului obținut în lupta cu dăunătorii plantelor datorită activității biologice înalte și efectului său feromonic, ieftinind procesul de obținere datorită folosirii deșeurilor de producere, micșorării frecvenței de stropire și timpului îndelungat de acțiune.

Exemplu

MD 3668 F1 2008.08.31

5

Pentru obținerea fungicidului pentru stropirea plantelor s-a pregătit suspensia de fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru pe calea introducerii prealabile a bentonitei dispersate în soluția apoasă de bază a fero(III)-hexacianoferatului(II) de natriu (sau calciu) forma solubilă a albastrului de Berlin cu formula generală $\text{Na}(\text{K})\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}_6)]$ ca deșeu, format la dezafectarea prin electroflotare a deșeurilor de cleire a vinurilor, și încălzirea suspensiei obținute cu o cantitate stoechiometrică de sulfat de cupru, după care a fost adăugat uleiul de fuzei pentru obținerea soluției cu următoarea componență, în g/l:

fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru $\text{Cu}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN}_6)]\}_2$	3
bentonită dispersată	12
ulei de fuzei	7

După aceasta a fost efectuată stropirea viței de vie cu un consum de preparat de 4 kg/ha calculat pentru fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru ca component activ de bază al preparatului.

Acțiunea fungicidă a soluției obținute a fost testată prin analiza plantațiilor viței de vie afectate de mildiu pe trei parcele experimentale, cu suprafața de 0,1 ha, tratate cu diferite doze de preparat, pregătit pe baza fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru, precum și prin analiza recoltei și numărului de bobite afectate de mildiu.

Datele obținute au fost comparate cu rezultatele obținute la stropirea cu soluții conform celei mai apropiate soluții.

Datele comparative sunt prezentate în tabel.

Tabel

Nr.	Condiții	Condițiile experienței			Procedeul cunoscut
		I	II	III	
1	Concentrația specifică a substanței active în soluție, kg/ha	4	5,5	7	
	Fero(III)-hexacianoferat (II) de cupru Sulfat de cupru	-	-	-	10
2	Numărul de stropiri în an	2	2	2	3
3	Recolta medie a strugurilor, t/ha	9,0	9,2	9,2	8,5
4	Cantitatea specifică de bobite afectate de mildiu, %	0,5...0,8	0,25...0,5	0,1...0,2	1...2

După cum vedem din rezultatele obținute, consumul specific de fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru după procedeul propus, luând în considerație numărul de stropiri, se micșorează de 2,5...3 ori, iar periodicitatea stropirilor se micșorează cu 2/3 în comparație cu condițiile celei mai apropiate soluții, ceea ce asigură micșorarea consumului de reactiv, iar recolta medie crește în mediu cu 10...12%, concomitent cu mărirea numărului de bobite neafectate de mildiu de 2...3 ori, ceea ce demonstrează eficacitatea procedurii propus.

MD 3668 F1 2008.08.31

6

(57) Revendicări:

- 5 1. Pesticid pentru stropirea plantelor care conține fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru, bentonită dispersată și ulei de fuzei în următorul raport al componentelor, g/L:
- | | |
|---------------------------------------|---------|
| fero(III)-hexacianoferat(II) de cupru | 3...5 |
| bentonită dispersată | 10...15 |
| ulei de fuzei | 5...10. |
- 10 2. Procedeu de preparare a pesticidului pentru stropirea plantelor care include prepararea fero(III)-hexacianoferatului(II) de cupru prin introducerea prealabilă a bentonitei dispersate în soluția hidroalcalină a concentratului de fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu sau calciu, încălzirea suspensiei obținute cu adăugarea ulterioară a unei cantități stoechiometrice de sulfat de cupru, precum și amestecarea cu ulei de fuzei.
- 15 3. Procedeu conform revendicării 2, în care se utilizează fero(III)-hexacianoferat(II) de natriu sau calciu, obținut la tratarea alcalină a hexacianoferatului(II) de fier(III) din deșeurile cianice cleioase vinicole.

(56) Referințe bibliografice:

1. Попов П.В. Справочник по ядохимикатам. Москва, 1956, с. 281
2. MD 3610 G1 2008.06.30

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

GORDIENCO Maria

Redactor:

CANȚER Svetlana

(21) Nr. depozit: a 2008 0066		(85) Data fazei naționale PCT:
(22) Data depozit: 2008.03.06		(86) Cerere internațională PCT:
Prioritatea invocată : (31) nr.: 32) data : 33) țara : (51) : Int.Cl: <i>A01N 59/20</i> (2006.01) <i>A01N 25/02</i> (2006.01) <i>A01N 61/02</i> (2006.01) <i>A01P 3/00</i> (2006.01) <i>A01G 17/00</i> (2006.01) <i>C01G 3/08</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Fungicid pentru stropirea plantelor și procedeu de preparare a acestuia (71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD Termeni caracteristici : pesticid; ulei de fuzel; bentonită dispersată		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”)		
MD Perioada: 1993-2008.03.06		
EA Perioada: 1996-2008.03.06		
SU Perioada: 1972-1993		
ESP@CENET - WORLDWIDE (WO, EP, CH, DE, GB, FR, US, JP...)		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. Попов П.В. Справочник по ядохимикатам. Москва, 1956, с. 281	1,2,3
A	2. MD 3610 G1 2008.06.30	1,2,3
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării 2008.06.16		
Examinatorul GORDIENCO Maria		