



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00677

(22) Data de depozit: 28/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL 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;

• DIMITRIU LUMINIȚA, ALEEA BARAJULUI
BICAZ, NR.9, BL.M31, SC.B, ET.2, AP.408,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUPU CARMEN, INTRAREA BĂRSEI
NR.5, BL.G 3, SC.A, ET.2, AP.24,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• ȘOMOGHI RALUCA,
STR.GH.GR.CANTACUZINO NR.208A,
BL.133C, SC.A, ET.1, AP.4, PLOIEȘTI, PH,
RO;
• GHIUREA MARIUS,
DRUMUL VALEA DOFTANEI, NR.47-51,
BL.T2, SC.2, ET.1, AP.38, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE PELICULIZANTĂ CU APLICARE FOLIARĂ
PE BAZĂ DE NANOMATERIALE SILICIOASE NATURAL
ȘI PROCEDEU DE APLICARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție peliculizantă cu aplicare foliară pe bază de nanomateriale silicioase naturale și la un procedeu de aplicare a acesteia. Compoziția, conform invenției, cuprinde 82...84 g nanomaterial natural silicios măcinat până la dimensiunea de 10 μm, 12...15 g nanoparticule de chitosan pe care s-au grefat 120...150 mg acid ferulic, 2...3 g lecitină, 11...12 mg nanoparticule de seleniu, restul până la 100 g fiind apă reziduală. Procedul, conform invenției,

constă în aplicarea unei suspensii de 1% din compoziția conform invenției, într-o formă de stropire care variază între 400 și 600 l/ha, prin utilizarea unor dispozitive de stropire electrostatice care generează picături de 80...120 μm în diametru, încărcate prin aplicarea unui câmp electric pulsatoriu de 4 kV.

Revendicări: 3



COMPOZIȚIE PELICULIZANTĂ CU APLICARE FOLIARĂ PE BAZĂ DE NANOMATERIALE SILICIOASE NATURALE ȘI PROCEDEU DE APLICARE

Prezenta invenție se referă la o compoziție care are capacitatea ridicată de a forma pelicule pe suprafața frunzelor și/sau fructelor, pe bază de nanomateriale naturale silicioase, destinată utilizării în horticultură, pentru protecția arborilor, arbuștilor fructiferi și a viței-de-vie împotriva stresurilor biotice și abiotice, și la un procedeu de aplicare a acestei compoziții.

Sunt cunoscute o serie întreagă de produse pe bază de nanomateriale naturale silicioase, diatomită, zeolit sau nano-argile, care sunt utilizate pentru protecția și nutriția plantelor cultivate. Produsele pe bază de argile, ca de exemplu caolin, sunt utilizate pentru protecția plantelor împotriva agenților patogeni și a dăunătorilor (Glenn & Puterka, 2005), ca și pentru protecția față de radiația solară excesivă (Brito et al., 2019), reducerea pierderilor de apă – anti-transpiranți (Mphande et al., 2020) și pentru stimularea fotosintezei prin concentrarea locală a bioxidului de carbon (Garrido et al., 2019). Produsele pe bază de diatomită, care au un conținut între 85-96% bioxid de siliciu amorf, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 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, zeoliții și nanoargilele, sunt permise pentru a fi utilizate pentru protecția și nutriția plantelor cultivate în sisteme de agricultură ecologică / organică (Korunic, 1998, Eroglu et al., 2017).

Pentru a fi eficiente aceste nanomateriale silicioase trebuie să formeze o peliculă care să acopere organele aeriene ale plantelor, frunze / foliaj și fructe, care se intenționează a fi protejate față de factorii de stres biotici și abiotici. Aceste organe ale plantelor de cultură sunt atât suprafețe hidrofobe, cât și suprafețe hidrofile. De exemplu, în cazul culturii de piersic, suprafețele fructelor sunt mai hidrofile decât cele ale frunzelor (Lalancette et al., 2005). În cazul viței de vie hidrofobicitatea fructelor este mai ridicată decât a frunzelor (Reddy, 2012). Tipul de suprafață este definit de unghiul de contact al unei picături sesile care se sprijină pe o suprafața țintă. Suprafețele țintă,

inclusiv cele specifice organelor aeriene ale plantelor, sunt considerate hidrofile atunci când unghiul de contact al unei picături de apă este mai mic de 90° și considerat hidrofob atunci când unghiul de contact este mai mare de 90° (Kung et al., 2019, Bhushan & Jung, 2006). Suspensiile de produse pe bază de nanomateriale silicioase naturale trebuie deci să aibă capacitatea de a acoperi și de a forma pelicule atât suprafețe hidrofobe, cât și suprafețe hidrofile, pentru a le proteja față de efectul factorilor de stres biotici și abiotici.

Aplicarea soluțiilor / suspensiilor apoase pe suprafețele hidrofobe este dificilă, deoarece prin însăși structura lor aceste suprafețe resping picăturile de soluții / suspensii apoase. Soluția cunoscută la această problemă este utilizarea unor agenți tensioactivi. Există o serie de dezavantaje ale acestei soluții cunoscute. Depunerile pe organele aeriene ale plantelor ale soluțiilor / suspensiilor apoase pulverizate, în care sunt incluși agenți tensioactivi pot fi prea subțiri și pot aluneca de pe suprafețele hidrofobe. În plus, aceleași soluții / suspensii apoase pot fi extrem de subțiri și cu o scurgere extremă de rapidă de suprafețele hidrofile co-țintite. Astfel, în ceea ce privește suprafețele hidrofile, agenții tensioactivi agricoli convenționali (dispersanți / agenți de dispersie) pot genera o supra-etalară a picăturilor pe suprafața organelor plantelor hidrofile și determină astfel scurgerea produselor de pe suprafețele tratate.

În cazul aplicării suspensiilor / soluțiilor lichide pe suprafețele hidrofile ale organelor aeriene ale plantelor, problemele tehnice sunt mai puține, deoarece aceste suprafețe sunt mai ușor umectabile. Principala problemă tehnică întâlnită în cazul aplicării prin pulverizare a lichidelor pe suprafețele hidrofile este fenomenul cunoscut sub numele de supra-umectare, care duce la supra-dispersie și la scurgerea pe sol a mai mult de două treimi din soluția / suspensia pulverizată pe organele aeriene ale plantelor. Una din soluțiile practice la această problemă este reducerea volumelor de aplicare / pulverizare. Dar această soluție a volumelor reduse are dezavantajul de a crește riscul acoperirii ne-uniforme / incomplete a întregului coronament tratat.

Aceste probleme tehnice sunt importante și în cazul formării peliculelor din particule de materiale naturale nanosilicioase. Există două tipuri de soluții tehnice utilizate în prezent pentru a îmbunătăți formarea peliculei de particule pe suprafețele țintă / organele aeriene ale plantelor. Una dintre acestea este de a îmbunătăți retenția soluțiilor / suspensiilor aplicate ca tratament pe suprafața organelor aeriene ale plantelor prin utilizarea substanțelor adezive. A doua soluție este utilizarea de agenți de

dispersie pentru a îmbunătăți capacitatea de acoperire a soluțiilor / suspensiilor aplicate pe diferite tipuri de suprafețe specifice părților aeriene ale plantelor.

Brevetul SUA 6 514 512 B1 revendică utilizarea nanomaterialelor silicioase naturale pentru formarea unei pelicule de particule pe suprafața organelor plantelor. Pelicula formată funcționează și ca suport pentru eliberarea treptată a unor ingrediente active cu rol de anti-dăunători și/sau de anti-fitopatogeni. Formularea include adezivi și dispersanți uzuali. Aceștia nu s-au dovedit însă suficienți de eficienți pe toate tipurile de suprafețe, așa cum este arătat și în cererea de brevet EP 1924141 A2.

Cererea de brevet EP 1924141 A2 descrie o compoziție care cuprinde: (a) până la 99,80% în greutate sau mai puțin dintr-unul din nanomaterialele naturale silicioase; (b) agent de dispersie care este și cu caracteristici adezive și cu caracteristici de generator de peliculă, și opțional (c) cel puțin un agent de volumizare. Agentul de dispersie care este are este și cu caracteristici adezive și cu caracteristici de generator de peliculă, este alcoolul polivinilic, cu masa moleculară de cel puțin 85 kDa. Alternativ, agentul de dispersie multifuncțional poate fi și un derivat de celuloză. Agenții generatori de volum revendicați sunt gelatină, poliacrilamide, poliacrilați, poliamine, clorură de polidialilmetilamoniu, dietilamina epichlorohidrinei.

Unul din dezavantajele alcoolului polivinilic și/sau ale derivaților de celuloză ca agenți multifuncționali, dispersanți, peliculizanți și adezivi, este tendința lor prea ridicată de a forma pelicule, care determină aglomerări și neuniformități ale peliculelor de particule din nanomateriale silicioase.

Un alt dezavantaj al utilizării nanomaterialelor silicioase natural, diatomită, zeoliți sau nanoargile, pentru tratamentele foliare, este determinat de dificultatea aplicării lor pe scară largă. Pulberile de prăfuit nu permit o acoperire corespunzătoare a foliajelor pomilor fructiferi (Puterka et al., 2000, Glenn & Puterka, 2005) și generează riscuri pentru sănătatea muncitorilor care aplică astfel de produse (Zhang et al., 2014). Suspensiile de diatomită, zeolit sau caolin 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. Este deci necesară dezvoltarea unor formulări ale materialelor naturale nanosilicioase care să formeze suspensii (relativ) stabile în apă, cu caracteristici de curgere care să facă posibilă aplicarea prin pulverizare.

Una din soluțiile tehnice pentru această problemă este cea de hidrofobizare (parțială) a nanomaterialelor silicioase naturale hidrofile. Procedeu prezentat prin

brevetul SUA 6 514 512 B1 reduce numărul de grupări libere hidroxil (Si-OH) transformându-le în legături siloxanice (Si-O-Si) prin sinterizare / calcinare și prin adăugarea pe suprafața exterioară calcinată a unor materiale alese din grupul constând din titanați organici, zirconat organic, fluide siliconice modificate și/sau acizi grași și săruri ale acestora. 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 R_nSiX_{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 aceste soluții de silanizare se pierde unul din avantajele importante ale diatomitei, respectiv acceptarea ei ca produs permis pentru agricultura ecologică / organică.

O altă soluție este folosirea agenților tensioactivi și/sau a pseudo-emulgatorilor. Brevetul EP1885184 B1 prezintă o compoziție de materiale naturale nanosilicioase a căror dispersabilitate a fost crescută prin: purificare prin flotare; reducerea dimensiunii particulelor până la 3 μ m; depunerea pe suprafața particulelor a unor surfactanți, de preferință alchil-fenoli etoxilați. 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, lignosulfonat de sodiu sau amestecuri de componente, ar fi sarea de sodiu a acidului sulfonat-diisopropilnaftalenic de sodiu, acid naftalenesulfonic și alcooli primari etoxilați. Și în aceste cazuri utilizarea produselor chimice de sinteză face ca produsul rezultat să nu fie compatibil cu sistemele de agricultură organică, pierzându-se unul din avantajele materialelor silicioase naturale.

Un dezavantaj general al tuturor formulelor cunoscute de produse cu aplicare foliară pe bază de nanomateriale naturale silicioase este faptul că aceste produse se depun în cantitate redusă pe dosul frunzelor. Stimularea fotosintezei de către nanomaterialele naturale silicioase este datorată capacității acestor materiale de a lega reversibil și de a concentra bioxidul de carbon (Mphande et al., 2020). Dar densitatea stomatelor este diferită pe partea inferioară frunzelor la plantele dicotiledonate (Vatén & Bergmann, 2012, Marchi et al., 2008), iar majoritatea plantele horticole perene (pomi

fructiferi, vița de vie), cărora le sunt destinate tratamentele cu produse formatoare de peliculă de particule sunt dicotiledonate.

Este de asemenea 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, zeoliților și a nanoargilelor, favorizează absorbția lipidelor din cuticula insectelor, reducând eficacitatea acesteia 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 hidrofile 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 nanomaterialelor naturale silicioase. În cazul plantelor, stresul hidric suplimentar indus de acțiunea acestor 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.

Principala problemă tehnică pe care o rezolvă această invenție este de a realiza o compoziție de produs pe bază de nanomateriale naturale silicioase cu aplicare foliară care să formeze o peliculă continuă pe frunze.

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 al 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 dezvolta un procedeu de aplicare care să favorizeze formarea de pelicule de particule de nanomateriale, atât pe partea inferioară, cât și pe cea superioară a frunzelor.

Compoziția, conform invenției, este alcătuită din: 82-84 grame nanomaterial natural silicios măcinat umed la moară coloidală până la 10 microni, 12-15 grame nanoparticule de chitosan pe care s-au grefat 120-150 mg de acid ferulic, 2-3 grame lecitină, 11-12 mg nanoparticule seleniu, restul până la 100 grame fiind apă reziduală.

Nanochitosanul pe care s-a grefat acidul ferulic provine din chitosan fungal, cu masa moleculară de 200-220 kDa și cu un grad de deacetilare de 85-90%, care a fost activat cu acid ascorbic și apă oxigenată, în raport masic de 500: 17: 108, și pe care s-a grefat acid ferulic, în sinteză în flux, la temperatura de 45°C și la un raport al fluxurilor de 1 ml de soluție 1% chitosan în acid acetic 2% la 0,1 ml de acid ferulic în soluție alcoolică de 96%.

Procedeul de aplicare, conform invenției implică aplicarea unei suspensii de 1% din compoziția conform invenției, într-o normă de stropire care variază între 400 și 600 litri/ha, prin utilizarea unor dispozitive de stropire electrostatice, care generează picături de 80-120 microni în diametru, încărcate prin aplicarea unui câmp electric pulsatoriu de 4 kV.

Avantajele compoziției și a procedurii conform invenției sunt următoarele:

- Compoziția formează o peliculă continuă de (nano)particule pe frunze datorită efectului pelculogen al chitosanului;
- Materialul silicios natural este menținut în suspensie datorită efectului emulgator al chitosanului grefat cu acid ferulic și al lecitinei;

- Compoziția pulverizată se distribuie uniform pe toată suprafața frunzei, inclusiv pe partea inferioară a frunzelor, acolo unde densitatea stomatelor este mai ridicată la frunzele dicotiledonate;
- Aderența la diferitele tipuri de suprafețe este sensibil îmbunătățită datorită caracterului amfifil al nanochitosanului grefat cu polifenoli;
- Solubilitatea chitosanului în apă este semnificativ mărită, datorită grefării acidului ferulic;
- Este facilitată eliberarea siliciului solubil din nanomaterialele silicioase naturale, diatomită, zeoliți, nanoargile, datorită măririi suprafeței și a grupărilor Si-OH libere, prin măcinare umedă în mori cu bile;
- 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 chitosan (Sajid et al., 2020) 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 care conține și 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 de chitosan (Pichyangkura & Chadchawan, 2015), 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 250 ml din oțel inox, al unei mori cu bile (de exemplu P100 Retsch, Verder Scientific, Haan, Germania) se aduc 84 grame de diatomită (Adamclisi, Constanța), 15 bile de inox de 20 mm și 75 ml apă, în recipientul de 250 al unei mori cu bile (de exemplu P100 Retsch, Verder Scientific). Se amestecă intermitent timp de 10 min - 1 min măcinare, 1 min pauză, timp efectiv de măcinare 5 min. După cele 10 min de măcinare intermitentă, materialul nanosilicios și apa se trec cantitativ într-o coloană de reacție de 250 ml. După împachetarea coloanei de reacție, prin aceasta se trec, cu ajutorul unei pompe peristaltice, 300 ml soluție 5% de nanoparticule de chitosan grefat cu acid ferulic. Se continuă trecerea la un debit de 15 ml/min prin coloană până când toată cantitatea de nanochitosan este reținută în masa de diatomită – fapt reliefat de lipsa absorbției la 330 nm, lungime de undă specifică pentru complexul chitosan – acid ferulic. Nanochitosanul pe care s-a grefat acidul ferulic provine din chitosan fungal, cu masa moleculară de 200-220 kDa și cu un grad de deacetilare de 85-90%, care a fost activat cu acid ascorbic și apă oxigenată, în raport masic de 500: 17: 108, și pe care s-a grefat acid ferulic, în sinteză în flux, la temperatura de 45°C și la un raport al fluxurilor de 1 ml de soluție 1% chitosan în acid acetic 2% la 0,1 ml de acid ferulic în soluție alcoolică de 96%. Peste patul de nanomaterial silicios / diatomită din coloana de reacție, în care s-a reținut nanochitosanul grefat cu acid ferulic, s-au adăugat cu o pompă peristaltică, la un debit de 3 ml/min, 150 ml de soluție 1 mM selenit de sodiu. Apariția unei culori cărămizii ilustrează formarea nanoparticulelor de seleniu zerovalent. Pasta formată de materialul natural nanosilicios, chitosanul cuplat cu acid ferulic 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 circa 100 g material uscat și se amestecă treptat cu 150 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). Se face apoi granulara 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 52 și 104 nm. Populația de nanoparticule este omogenă, cu un diametru dominant de 84 nm, volum maxim de 35,4%. 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 de $-34 \pm 8,7$ 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 86 grame de produs, iar soluția de chitosan este de 4%. 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 92 nm, volum maxim de 27,2%.

Exemplul 3. Se procedează la fel ca în exemplu 1, cu următoarele diferențe. Se folosește argilă caolinoasă (Tibrinu, Negru Vodă, Constanța). Se iau 85 grame produs, grame de produs, iar soluția de chitosan este de 4%. Se determină în final valori de $308,5 \pm 54,42$ mg/ml Si și $9,6 \pm 1,82$ mg/ml Se, pentru conținutul în siliciu total și seleniu total, cu o distribuție de nanoparticule de Se de dimensiuni cuprinse între 82 și 123 nm. Populația de nanoparticule este omogenă, cu un diametru dominant de 98 nm, volum maxim de 23,3%.

Exemplu 4. S-au testat produsele realizate conform Exemplu 1 și Exemplu 2, comparativ cu un produs care are doar zeolit foliar în compoziția sa. S-au tratat arbori de piersic, soi Catherine Sel 1, amplasați la SCA Constanța (Valul lui Traian), Lat. 44° , $10'38,05''$ N, Lon 28° , $29'$, $4,54''$, pe un sol cu deficit semnificativ de seleniu (Oancea et al., 2014). Tratamentul s-a aplicat la sfârșitul lunii mai. La 14 zile de la tratament s-a determinat pe frunzele arborilor tratați determinat: fotosinteza nete, transpirația, concentrația de CO_2 substomatal, intensitatea radiației active fotosintetice și temperatura (la nivelul frunzei). Determinările au fost efectuate cu un sistem portabil LCproT Advance (ADC Bioscientific, Herts, UK). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1 de mai jos, ca medie a determinărilor pe 10 frunze. Rezultatele demonstrează că, în urma aplicării compozițiilor rezultate din Ex.1 și Ex.2., procesul de fotosinteză de la cais

este îmbunătățit, datorită optimizării temperaturii la nivelul frunzei și creșterii concentrației de CO₂ substomatal.

Tab. 1. Efectul compozițiilor dezvoltate conform Ex. 1 și Ex. 2, aplicate ca tratament foliar la frunzele de cais, asupra unor caracteristici specifice fotosintezei.

Parametru fiziologic	Martor netratat cu nanomateriale silicioase	Compoziție de referință – produs comercial zeolit	Compoziție conform Exemplu 1	Compoziție conform Exemplu 2
Radiația activă fotosintetic ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	1306±57a	1208±34b	1245±42ab	1264±38ab
Temperatura frunzei (°C)	34,8±0,7a	33,7±0,8ab	32,6±0,7b	32,4±0,6b
Transpirație ($\text{mmol H}_2\text{O m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	4,72±0,35a	4,63±0,27a	4,41±0,32ab	4,22±0,24b
Conductanță stomatală ($\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,301±0,02a	0,262±0,01b	0,245±0,01c	0,232±0,02c
Fotosinteza netă ($\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	14,3±0,8ab	13,4±0,7b	14,9±0,7a	15,3±0,5a
Concentrație CO ₂ substomatal	562±52ab	508±47a	582±39a	628±32a

Revendicări

1. Compoziție peliculizantă cu aplicare foliară pe bază de nanomateriale silicioase naturale, conform invenției, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din: 82-84 grame nanomaterial natural silicios măcinat umed la moară coloidală până la 10 microni, 12-15 grame nanoparticule de chitosan pe care s-au grefat 120-150 mg de acid ferulic, 2-3 grame lecitină, 11-12 mg nanoparticule seleniu, restul până la 100 grame fiind apă reziduală.

2. Compoziție peliculizantă cu aplicare foliară pe bază de nanomateriale silicioase naturale, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** nanochitosanul pe care s-a grefat acidul ferulic provine din chitosan fungal, cu masa moleculară de 200-220 kDa și cu un grad de deacetilare de 85-90%, care a fost activat cu acid ascorbic și apă oxigenată, în raport masic de 500: 17: 108, și pe care s-a grefat acid ferulic, în sinteză în flux, la temperatura de 45°C și la un raport al fluxurilor de 1 ml de soluție 1% chitosan în acid acetic 2% la 0,1 ml de acid ferulic în soluție alcoolică de 96%.

3. Procedul de aplicare al compoziției peliculizantă cu aplicare foliară pe bază de nanomateriale silicioase naturale, conform invenției, **caracterizat prin aceea că** implică aplicarea unei suspensii de 1% din compoziția conform revendicării 1, într-o normă de stropire care variază între 400 și 600 litri/ha, prin utilizarea unor dispozitive de stropire electrostatice, care generează picături de 80-120 microni în diametru, încărcate prin aplicarea unui câmp electric pulsatoriu de 4 kV.