

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 009**

51 Int. Cl.:
A01M 7/00 (2006.01)
A61L 2/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08804769 .1**
96 Fecha de presentación: **26.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2207415**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Dispositivo electroquímico para tratamiento biocida en aplicaciones agrícolas**

30 Prioridad:
28.09.2007 IT MI20071863

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.09.2012

73 Titular/es:
INDUSTRIE DE NORA S.P.A.
VIA BISTOLFI 35
20134 MILANO, IT

72 Inventor/es:
ROSSI, Paolo;
BENEDETTO, Mariachiara;
BUONERBA, Luca;
DE BATTISTI, Achille;
FERRO, Sergio y
GALLI, Fabio

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 009 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo electroquímico para tratamiento biocida en aplicaciones agrícolas

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un dispositivo electroquímico para llevar a cabo tratamientos continuos con biocida en aplicaciones agrícolas mediante la aspersión de una solución oxidante producida in-situ.

Antecedentes de la invención

10 Los biocidas y las propiedades desinfectantes de las soluciones oxidantes que contienen cloro activo bajo diversas formas se conocen en diversos campos técnicos; se utilizan soluciones diluidas de hipoclorito por ejemplo en desinfección de alimentos y para esterilizar las herramientas empleadas en el procesamiento de alimentos, en hoteles y en aplicaciones sanitarias. De una parte el uso soluciones activas que contienen cloro en aplicaciones agrícolas tales como el tratamiento preventivo o terapéutico de patologías inducidas por microorganismos no es de práctica común, debido a la pobre eficacia exhibida por productos comercialmente disponibles de este tipo, que en la mayor parte de los casos presenta inconvenientes destacados. En particular, la disociación de complejo y el equilibrio desproporcionado de las especies activas que contienen cloro requieren el uso de estabilizantes para 15 conservar la composición nominal; por ejemplo, las soluciones de hipoclorito de sodio comunes se estabilizan con alcalinos, en el caso más simple con soda cáustica (hasta pH 11 - 12) o con soluciones básicas reguladas (tales como soluciones de tetraborato de sodio), en cualquier caso en pH no menor a 9.5. Las soluciones excesivamente básicas no se ajustan a la utilización directa en aplicaciones agrícolas, y también las cantidades excesivas de sodio pueden poseer algunos problemas, como es sabido por parte de aquellos expertos en la técnica; en particular, las soluciones de biocidas ajustadas para rociar especies vegetales deben tener un pH no mayor de 9, y preferiblemente comprendido entre 6 y 8. Una fuente muy efectiva de cloro activo en este rango de pH es ácido hipocloroso, cuyas propiedades del biocida se conocen en la técnica, y que presentan ventajas adicionales, comparado con desinfectantes comúnmente empleados, por ser extremadamente baratos y por liberar residuos no tóxicos o nocivos. El uso de ácido hipocloroso no obstante se obstaculiza por razones prácticas, principalmente 20 asociadas con su estabilidad limitada que reduce el tiempo de almacenamiento permitido por debajo de los niveles de utilidad práctica. Más aún, las concentraciones adecuadas para un uso efectivo sin efectos colaterales perjudiciales para los cultivos (0.01 a 2 g/l) implicarían el empaque y manipulación de un producto extremadamente diluido, que impliquen el uso de volúmenes excesivos, o la necesidad de diluir el producto cada vez, una operación que, a pesar de ser impráctica, también es cuestionable debido al riesgo de contaminar 25 accidentalmente el producto con sustancias, por ejemplo metales, que pueden reducir adicionalmente su estabilidad ya limitada.

Por esta razón, los tratamientos de biocida para la prevención y cura de las patologías inducidas por microorganismos tales como hongos y bacterias se realizan actualmente por medio de una gran variedad de agentes químicos que liberan residuos tóxicos al ambiente y tienen un coste frecuentemente no insignificante.

35 Por lo tanto sería deseable proporcionar una fuente efectiva de cloro activo que sea económica para tratamiento de biocidas en aplicaciones agrícolas, adecuado por ejemplo en tratamiento preventivo o terapéutico de patologías vegetales inducidas por microorganismos tales como hongos o bacterias.

Resumen de la invención

Diversos aspectos de la invención se establecen en las reivindicaciones que acompañan esta descripción.

40 En una realización, la presente invención se relaciona con un dispositivo electroquímico que permite la ejecución continua de tratamientos de biocida en aplicaciones agrícolas mediante aspersión de una solución oxidante producida in situ que contiene ácido hipocloroso. El dispositivo comprende una celda electrolítica cargada con una solución de cloruros alcalinos, que consiste en una realización de cloruro de potasio o sodio o una mezcla de los dos, que se electroliza al aplicar un voltaje entre el ánodo y el cátodo de la celda electrolítica, con producción 45 posterior de una solución oxidante que se puede rociar sobre las especies vegetales que se van a tratar directamente o luego de una dilución opcional dentro del mismo dispositivo.

En una realización, una composición adecuada para la solución oxidante producida por medio del dispositivo electroquímico comprende una concentración de ácido hipocloroso de 0.01 a 2 g/l a un pH menor de 9, por ejemplo comprendido entre 6 y 8. Las celdas electrolíticas del dispositivo electroquímico se puede operar con el fin 50 de producir directamente una solución oxidante con las características anteriores; como una alternativa, se puede proporcionar el dispositivo electroquímico con un recipiente de almacenamiento, y la celda electrolítica se puede operar con el fin de producir una solución oxidante a concentración mayor, para ser enviada posteriormente al recipiente de almacenamiento. En este caso, el recipiente de almacenamiento también se puede cargar con un

flujo de agua, opcionalmente a pH controlado, con el fin de lograr la composición requerida corriente arriba de la aspersión. Para este propósito, el dispositivo electroquímico se puede equipar con medios para supervisar la concentración de ácido hipocloroso, pH y temperatura, como se conoce en la técnica.

5 En una realización, la solución de cloruro alcalino cargada en la celda electrolítica del dispositivo electroquímico contiene cloruro de potasio y potasio en una concentración de 1 a 50 g/l y un pH comprendido entre 6 y 9, opcionalmente entre 6 y 8.

10 La producción de una solución oxidante por medio del dispositivo electroquímico tal como se describe aquí puede ofrecer la posibilidad de ajustar la cantidad de sodio liberado, que depende de las características del suelo y de las especies vegetales que se van a tratar: para suelos ya ricos en potasio o cultivos con una tolerancia de sodio relativamente alta, el dispositivo electroquímico se puede cargar con cloruro de sodio más barato. En otros casos, por ejemplo si el sodio suministrado se va a limitar, el dispositivo electroquímico se puede operar con una carga que consiste principalmente o exclusivamente de una solución de cloruro de potasio.

15 La solución oxidante obtenida por medio del dispositivo electroquímico tiene una eficacia mayor comparada con productos comerciales que contienen cloro activo en diversos tratamientos de patologías vegetales inducidas por microorganismos, en particular por hongos y bacterias, cuando contiene una especie particularmente activa tal como ácido hipocloroso a pH adecuado, cuya concentración es extremadamente bien controlada debido a que su producción es simultánea con el uso. La actividad particularmente alta de ácido hipocloroso en este tipo de aplicación quizás se justifica por su naturaleza peculiar de fuente simultánea de oxígeno naciente y cloro activo, de acuerdo con el equilibrio:



25 Más aún, la solución de ácido hipocloroso producida por medio del dispositivo electroquímico tal como se describe aquí, a pesar que contiene otros compuestos activos de cloro de acuerdo con el equilibrio químico conocido (dióxido de cloro, hipocloritos, cloritos, cloratos) contiene presumiblemente también cantidades pequeñas de peróxido de hidrógeno, que aunque son fuertes para detectar mediante análisis debido a la reactividad fuerte de esta especie con ácido hipocloroso (de acuerdo con $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) contribuyen por virtud de tal reacción para la generación de oxígeno naciente, que surge en un efecto sinérgico con ácido hipocloroso en sí mismo.

30 En una realización, el dispositivo electroquímico se equipa con una celda electrolítica del tipo no dividido, por ejemplo con ánodos hechos de un sustrato de titanio activado con catalizadores adecuados para conferir un potencial adecuado de oxidación en las condiciones de operación y cátodos también activados catalíticamente, en otra realización, el dispositivo electroquímico se equipa con una celda proporcionada con un separador, por ejemplo una celda con cátodo y ánodo coaxial separado por un diafragma cerámico.

35 La actividad anódica puede consistir de una mezcla de óxidos de metal; durante la fase de prueba, ánodos activados con composiciones catalíticas que consisten de iridio, rutenio y mezclas de óxido de estaño probadas ser adecuadas para obtener la solución oxidante de composiciones apropiadas.

40 Los ánodos y cátodos consisten de titanio activado. Esto puede tener la ventaja de permitir una inversión periódica del voltaje eléctrico; tal inversión de polaridad puede ayudar a destruir las escalas de carbonato de calcio depositadas en la superficie de cátodo. Por esta razón, esta realización puede permitir la operación con soluciones de sal que contienen un agua de alta dureza, sin la necesidad de incluir unidades de suavizamiento para disminución de calcio en el dispositivo electroquímico.

45 El dispositivo tal como se describe aquí es adecuado para rociar soluciones oxidantes producidas in situ en diversas especies vegetales: este se pueden emplear en instalaciones fijas o semifijas (por ejemplo en sistemas de irrigación equipados con dispositivos de rotación) o instalados sobre medios móviles de diversos tipos, por ejemplo vehículos agrícolas a motor, para tratar grandes zonas cultivadas en un tiempo limitado. El tratamiento de especies vegetales con una solución oxidante es adecuado por ejemplo para tratar árboles frutales, como un ejemplo no limitado afectado por añublo de fuego de origen bacteriano (patología provocada por *Erwinia amylovora*), Chancro por *Valsa* (provocado por *Valsa ceratosperma*) o Chancro producido por *Nectria* (por *Nectria galligena*). En estos casos, el tratamiento se puede llevar a cabo en hojas (por ejemplo en el caso de añublo de fuego) y en ramales, ramas y troncos (por ejemplo en el caso de Chancro por *Valsa* o Chancro producido por *Nectria*). Antes de tratar los árboles, las partes afectadas se pueden vendar con una gasa o tejido hidrófilo: esto puede tener la ventaja de aumentar la eficiencia de contacto con la solución oxidante, para reducir la dispersión del producto durante la aplicación y disminuyendo la evaporación.

En una realización, es posible rociar un material hidrófilo en forma de gasa o tejido por medio del dispositivo electroquímico y posteriormente aplicarlo a las partes de los árboles que se van a tratar.

5 El dispositivo electroquímico tal como se describe aquí se puede utilizar para tratar especies vegetales diferentes a árboles frutales, por ejemplo cultivos de tomate afectados por *Pseudomonas syringae*, una bacteria Gram negativa que provoca la mancha bacteriana del tomate.

10 Aunque en la siguiente descripción, se hará referencia a un dispositivo electroquímico para uso agrícola, el dispositivo electroquímico tal como se describe aquí también se puede utilizar para tratamientos de biocida no agrícolas, por ejemplo en procesos de desinfección para diferentes campos de aplicaciones tales como: industria de alimentos, que incluyen pero no se limitan a lavado de vegetales frescos; cría de animales, que incluyen pero no se limitan a desinfección de agua para el consumo animal; industria hotelera, que incluye pero no se limita a esterilización de la ropa; cuidado médico, que incluye pero no se limita a esterilización de instrumentos quirúrgicos.

Breve descripción del dibujo

El dibujo, la Figura 1, es una ilustración esquemática de una realización del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, adecuado para ser utilizado en instalaciones fijas o montado sobre un vehículo.

15 Descripción detallada del dibujo

20 El dibujo, la Figura 1, muestra una realización del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, que comprende una celda de electrólisis (100) en la que, en aras de la simplicidad del dibujo, se muestra un ánodo (110) y un cátodo (120) sin separador entre ellos. Como será evidente para un experto en la técnica, las mismas consideraciones aplican a células que consisten de ensambles de ánodo y cátodo plano intercalado, o de ánodos y cátodos cilíndricos coaxiales, opcionalmente con un separador interpuesto, por ejemplo un diafragma cerámico o una membrana de intercambio iónico. El ánodo (110) se conecta al polo positivo (201) de un rectificador de corriente (200) u otros medios adecuados para imponer un voltaje eléctrico, mientras que el cátodo (120) se conecta de manera similar al polo negativo (202).

25 En una realización, el voltaje aplicado por el rectificador de corriente (200) se invierte periódicamente en una frecuencia prefija.

La celda de electrólisis (100) se carga con una solución de cloruro alcalino (302) que viene de un recipiente de carga (300) que se puede cargar en modo de tanda de la parte externa de medios de carga adecuados (301).

30 La solución (302), que durante el tránsito entre el ánodo (110) y el cátodo (120) se somete a un gradiente de potencial eléctrico apropiado aplicado por el rectificador de corriente (200) experimenta un proceso electrolítico con la formación de una solución oxidante primaria que contiene ácido hipocloroso (401) junto con otras especies cloradas y trazas opcionales de peróxido de hidrógeno y ozono.

En otra realización cuando se interpone un separador entre el ánodo y el cátodo con formación posterior de los compartimentos separados, la solución oxidante primaria (401) se retira del compartimiento anódico.

35 En la realización ilustrada, la solución oxidante primaria (401), que tiene una concentración de ácido hipocloroso mayor que la objetivo, se carga a un recipiente de servicio (400) y se diluye allí con agua pura o con una solución acuosa, opcionalmente a pH controlado, mediante medios de admisión adecuados (410) operados en modo continuo (por ejemplo con agua potable o de pozo) o en modo de tanda.

40 La solución oxidante así se lleva a una concentración final adecuada para su uso, en una realización comprendida entre 0.01 y 2 g/l de ácido hipocloroso; el producto final (402) así obtenido se envía a medios de aspersión adecuados (500) para aplicación directa a las especies vegetales que se van a tratar.

En otra realización, en donde no se proporciona recipiente de servicio (400), la solución oxidante (401) se produce en una concentración adecuada para uso directo y se envía a medios de aspersión (500).

45 La concentración de la solución oxidante primaria (401) se puede ajustar en forma adecuada al actuar en los parámetros de proceso (composición de solución cargada con cloro, intensidad actual, pH) o en el dimensionamiento de la celda de electrólisis (longitud y separación de electrodos, tiempo de residencia de electrolito), como será claro para un experto en la técnica. En particular, para un flujo de electrolito dado, la producción de ácido hipocloroso y cloro activo aumenta de manera general en intensidad actual aumentada y en concentración de ión de cloro aumentada en la solución de carga (302). La puesta a punto de los parámetros del proceso se puede controlar en modo continuo, mediante la ayuda de una instrumentación adecuada, no mostrado.

Por ejemplo, la concentración de ácido hipocloroso se puede supervisar mediante espectrofotometría UV en modo continuo y ajustado al actuar en el grupo de parámetros de índice de circulación de electrolito y potencial.

En una realización, el dispositivo electroquímico se instala sobre medios móviles, opcionalmente un vehículo para uso agrícola.

5 **EJEMPLO 1 (No de acuerdo con la invención)**

Un dispositivo electroquímico tal como se ilustra en la figura 1 se equipa con una celda de electrólisis no dividida que comprende ánodos activados planos de titanio con un recubrimiento catalítico basado en óxidos de Ir, Ru y Sn y cátodos de níquel no activados. La superficie anódica general, igual a la catódica, es 600 cm². El recipiente de carga se carga con una solución a pH neutro que contiene 1 g/l de NaCl y 2.5 g/l de KCl, y el recipiente de servicio se carga con una corriente de agua potable cuyo índice de flujo se controla mediante una sonda UV corriente abajo, calibrada con el fin de detectar la concentración de ácido hipocloroso de salida mediante la adsorción a 292 nm ajustando a un valor comprendido entre 0.10 y 0.15 g/l en etapa de aspersión. El flujo de salida de la celda de electrólisis al recipiente de servicio se ajusta a un índice de flujo de 20 l/h.

El dispositivo regulado en esta forma se utiliza para rociar las hojas de 50 árboles de pera de la variedad William blanca afectada con añublo del fuego, una enfermedad inducida por la bacteria *Erwinia amylovora* que provoca que los tallos, hojas y flores de la planta se tornen marrones en grupos localizados. Se tratan más de 50 individuos de árboles de pera del mismo campo afectado por la enfermedad indicada anteriormente con sulfato cúprico, de acuerdo con la técnica anterior. Cada tratamiento se repite una vez al día, durante 10 días posteriores. Después del ciclo de tratamiento completo, las ocurrencias añublo de fuego que afectan los individuos aspersiones por medio del dispositivo electroquímico son menores del 50 % comparado con plantas tratadas con sulfato cúprico.

Un análisis de microscopio electrónico de barridos (SEM) antes del tratamiento, se lleva a cabo en hojas de los mismos individuos evidentemente no afectados por la enfermedad, que muestra en su lugar una presencia copiosa de las colonias bacterianas; después del tratamiento por medio del dispositivo de la invención, una segunda serie del mismo análisis evidencia una ausencia completa de proliferación bacteriana. Por el contrario, la misma revisión llevada a cabo en hojas tratadas con sulfato cúprico, aunque detectando una reducción sustancial del fenómeno aún muestra signos de trazas de colonias bacterianas. Tal observación demuestra que el dispositivo de la invención se puede utilizar efectivamente para tratamientos preventivos, a pesar de los terapéuticos.

EJEMPLO 2 (No de acuerdo con la invención)

El dispositivo del ejemplo 1 se opera con condiciones casi equivalentes en un cultivo de árboles de manzana de la variedad Granny Smith afectado por Valsa canker y Nectria canker, las patologías provocadas por los agentes fúngicos *Valsa ceratosperma* y *Nectria galligena* que se manifiestan en ramales, ramas y troncos como chancros con bordes limpios y profundamente agrietados. Comparado con la prueba del ejemplo precedente, el recipiente de servicio no se carga con agua potable, y con el fin de obtener una solución oxidante equivalente, se aumenta el índice de flujo de salida de la celda de electrolito a 45 l/h. Antes del tratamiento, las partes afectadas se van a tratar se vendan con diversas capas de gasa. El tratamiento con aspersión en troncos, ramas y ramales se lleva a cabo una vez al día durante 30 días. Al final de este ciclo, todos los casos de chancro tratado se volvieron a secar y se circunscriben, con el crecimiento de madera fresca en la parte opuesta del tronco afectado.

La descripción anterior no se debe destinar como una limitación de la invención, que se puede practicar de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuyo grado se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

A través de esta descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y variaciones del mismo tal como "que comprende" y "comprenden" no están destinados a excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

La discusión de los documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluyen en esta especificación únicamente para el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. Esto no sugiere o afirma que alguna o todas estas materias forman parte de la base de la técnica anterior o son conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo electroquímico para la ejecución de tratamientos de biocida, que comprende:
- 5 - por lo menos una celda de electrólisis y que comprende por lo menos un ánodo y por lo menos un cátodo, dicho por lo menos un ánodo y dicho por lo menos un cátodo se hacen de titanio activado con un recubrimiento catalítico
- medios para mantener un potencial eléctrico entre dicho ánodo y dicho cátodo adecuado para producir una solución oxidante que contiene ácido hipocloroso de una solución de cloruro alcalino cargado a dicha por lo menos una célula de electrólisis,
- medios para rociar dicha solución.
- 10 2. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 en donde dichos medios para mantener un potencial eléctrico entre dicho ánodo y dicho cátodo se equipan con un dispositivo de inversión de polaridad.
3. El dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde dicho recubrimiento catalítico contiene óxidos Ru, Ir y Sn.
- 15 4. El dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende adicionalmente por lo menos un recipiente de almacenamiento, medios para cargar dicha solución oxidante y agua a dicho recipiente de almacenamiento adecuado para llevar a cabo la dilución de dicha solución oxidante hasta obtener una composición predeterminada corriente arriba de dichos medios de aspersión.
- 20 5. El dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones la reivindicación 1 a 4 que comprende adicionalmente un sistema de control de la composición y opcionalmente de la temperatura de dicha solución adecuada para mantener la concentración de ácido hipocloroso corriente arriba de dichos medios de aspersión en un rango comprendido entre 0.01 y 2 g/l durante la etapa de aspersión, preferiblemente que comprende adicionalmente un sistema de control de la acidez de dicha solución adecuado para mantener el pH corriente arriba de dichos medios de aspersión en un rango comprendido entre 6 y 9.
- 25 6. El dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde dicha celda de electrólisis es del tipo no dividido.
7. Vehículo para la ejecución continua de tratamientos de biocida en aplicaciones agrícolas, que comprende por lo menos un dispositivo electroquímico para la ejecución de tratamientos de biocida como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 instalado sobre dicho vehículo.
- 30 8. Proceso para el tratamiento terapéutico o preventivo aplicado a especies vegetales de patologías inducidas por microorganismos, que comprenden las siguientes etapas secuenciales o simultáneas:
- carga del dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con una solución de cloruro alcalino,
- aplicación de un potencial eléctrico entre dicho por lo menos un ánodo y dicho por lo menos un cátodo,
- producción de una solución oxidante que comprende 0.01 a 2 g/l de ácido hipocloroso,
- 35 - aspersión de dicha solución oxidante sobre las especies vegetales que se van a tratar.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en donde dicha solución de cloruro alcalino comprende una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio en una concentración general comprendida entre 1 y 50 g/l y en un pH comprendido entre 6 y 8.
- 40 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9 en donde dichas especies vegetales son árboles frutales y dicha aspersión se lleva a cabo en troncos, ramas y ramales y/o en hojas.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en donde dichos troncos, ramas o ramales que se someten a dicha aspersión se han vendado previamente preferiblemente con gasa, tejido u otro material hidrófilo.

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en donde dichos microorganismos se seleccionan del grupo que comprende *Erwinia amylovora*, *Valsa ceratosperma* y *Nectria galligena*.

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9 en donde dichas especies vegetales son tomates y dichos microorganismos comprenden *Pseudomonas syringae*.

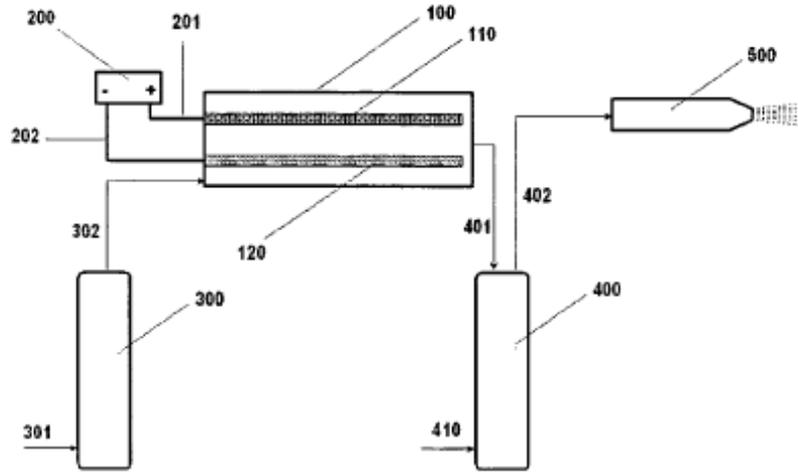


Fig. 1