

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 279**

51 Int. Cl.:

B09B 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2012 PCT/FR2012/052726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079862**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12806576 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2785474**

54 Título: **Eliminación de productos de protección de semillas por el uso de ozono**

30 Prioridad:

30.11.2011 FR 1160986

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.04.2019

73 Titular/es:

INSTITUT POLYTECHNIQUE UNILASALLE

(100.0%)

19 rue Pierre Waguet BP 313

60026 Beauvais Cedex, FR

72 Inventor/es:

AUSSENAC, THIERRY, ROBERT;

COSTE, CHRISTIAN, ULYSSE y

HOANG, LEVINH

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 707 279 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

Eliminación de productos de protección de semillas por el uso de ozono

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de aplicación de este gas reactivo con el objetivo de eliminar los productos de protección de semillas que se consideran desclasificadas, generalmente destruidas por incineración en hornos de cemento.

10 **Estado de la técnica**

- 10 Hoy en día, los tratamientos sistemáticos de semillas, antes de su enterramiento en campo abierto, aseguran una protección de los granos, los plántulas jóvenes contra las contaminaciones de origen telúrico con el fin de asegurar un establecimiento del cultivo homogéneo y saludable. La adición de productos de protección de plantas y otros aditivos de tipo colorante específico o formulante, transforma las semillas en un material que requiere el cuidado apropiado de acuerdo con las regulaciones existentes o en vigor. Si las semillas tratadas ya no pueden cumplir su finalidad inicial, deben ser obligatoriamente destruidas (estas semillas son calificadas como "desclasificadas"). Hoy en día, el recurso de la incineración con reconversión de energía en las fábricas de cemento parece, en particular, haberse convertido en la solución de eliminación que se implementa con mayor frecuencia debido en particular a la aplicación generalizada de la prohibición de los vertederos de semillas recubiertas en Francia desde 2005 y, por otra parte, la ausencia de auténticas propuestas alternativas para su eliminación.

- 25 El recurso de la incineración para eliminar las semillas desclasificadas presenta un costo económico significativo (el costo general comprende la eliminación propiamente dicha así como los costos de logística y transporte). Hasta la fecha, este costo es en promedio de 80 a 100 €/tonelada de semillas eliminadas por incineración. Este enfoque obviamente no permite ninguna recuperación posterior de estas semillas desclasificadas.

- 30 Hoy en día, se puede estimar que el tonelaje promedio anual de semillas desclasificadas a eliminar se sitúa en torno a 21.000 toneladas en Francia. Esto demuestra la magnitud del problema y el interés de implementar otros sistemas de eliminación.

- 35 El uso de ozono para tratar semillas se ha recomendado en particular en la solicitud de patente WO 95/09523. El tratamiento que se describe en esta solicitud de patente se aplica a semillas y bulbos con el único objetivo de mejorar el procedimiento germinativo (germinación). Las dosis de ozono utilizadas son relativamente bajas, así como la concentración de ozono en el gas vector, y el tiempo de contacto, siendo necesario preservar las cualidades germinativas de las semillas así tratadas. No hay duda en esta solicitud de patente de la eliminación de productos fitosanitarios depositados en semillas.

- 40 La solicitud de patente WO 01/43556 describe un tratamiento con ozono utilizado para descontaminar granos de trigo o cereales antes de la molienda. La aplicación principal de esta solicitud de patente se refiere al trigo, de modo que después de este tratamiento y después de la molienda, las harinas obtenidas presentan un alto nivel de seguridad alimentaria. El objetivo buscado por esta solicitud de patente es, ante todo, la eliminación de contaminantes de origen biológico, tanto los microorganismos como los productos tóxicos que se derivan de ellos, por ejemplo, las micotoxinas. Se menciona que el ozono permite reducir la tasa de clorpirifosmetilo, un pesticida con una semivida en el suelo de aproximadamente 18 días.

- 45 La solicitud de patente WO 2004/089078 describe un método de tratamiento de granos a una temperatura de al menos 95 °C por una combinación de vapor de agua y microondas, con otra aplicación de ozono.

- 50 Los pesticidas se pueden agrupar de la siguiente manera en función de sus campos de uso, así como sus modalidades de uso.

- 55 i) Protección de semillas y plántulas: productos fitosanitarios (*confer* tabla I) aplicados en el recubrimiento o laminación en la totalidad de la superficie de las semillas en sinergia con los colorantes y los formulantes con el fin de protegerlos contra la fauna y la flora de origen telúrico. En general, estos productos fitosanitarios son muy duraderos, potentes y se aplican en grandes dosis.

El enfoque de la presente invención reside en la eliminación de estos productos.

- 60 (ii) Protección de cultivos: productos fitosanitarios aplicados en la vegetación por pulverización en los campos en las partes aéreas de las plantas en cuestión a fin de protegerlas contra la fauna y la flora que puedan comprometer el desarrollo normal de las plantas. En general, estos productos fitosanitarios son moderadamente duraderos, específicos y se aplican en dosis bajas. El clorpirifosmetilo mencionado en la solicitud de patente WO 01/43556 entra en esta categoría.

- 65 (iii) Protección de la cosecha durante el almacenamiento: productos fitosanitarios (por ejemplo, de tipo malatión, pirimifos-metilo y deltametrina) aplicados después de la cosecha durante la fase de almacenamiento de granos con el fin de protegerlos contra la fauna (insectos, larvas, moho, etc.) que puedan comprometer su uso final (alimenticio y/o no alimenticio). En general, estos productos fitosanitarios son moderadamente duraderos, específicos y se aplican en dosis muy bajas por medios de aplicación diversos y variados conocidos per se por

los expertos en la materia. El malatión, por ejemplo, presenta una semivida en el suelo de aproximadamente 3 días en condiciones aeróbicas y de aproximadamente 30 días en condiciones anaeróbicas.

Resumen de la invención

5 La presente publicación describe el uso de ozono para la eliminación de moléculas fitosanitarias duraderas contenidas en las semillas de plantas. En un modo de realización preferido, la o las moléculas fitosanitarias duraderas eliminadas presentan una semivida en el suelo en condiciones aeróbicas de al menos 1 mes, preferentemente de al menos 2 meses. En un modo de realización preferido, la(s) molécula(s) fitosanitaria(s) duradera(s) comprende(n) al menos una de las enumeradas en la Tabla I a continuación.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de tratamiento de semillas de plantas que consta de moléculas fitosanitarias duraderas que comprenden las etapas que consisten en:

- 15 (a) proporcionar semillas de plantas contaminadas por moléculas fitosanitarias duraderas aplicadas como un recubrimiento o laminación en la totalidad de la superficie de las semillas en sinergia con colorantes o formulantes con el fin de protegerlas contra la fauna y la flora de origen telúrico;
- (b) ajustar el contenido de humedad de las semillas de plantas contaminadas a una tasa de al menos 10 % y como máximo 21 % en relación con la sustancia seca;
- 20 (c) poner en contacto el ozono y las semillas de plantas contaminadas;
- (d) evacuar el ozono residual.

La presente publicación también se refiere al uso de semillas tratadas de acuerdo con el procedimiento de la invención en la preparación de biogás por fermentación.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa de manera esquemática un reactor de ozonización que es adecuado para la aplicación de la presente invención.

Las Figuras 2 y 3 representan de manera esquemática maneras ventajosas de aplicar un procedimiento de acuerdo con la presente invención.

La Figura 4 muestra la relación entre la cantidad de ozono transferida y la cantidad de agua añadida o con el espesor de la película líquida que recubre el sustrato (semilla) a tratar.

Descripción detallada de la invención

El tratamiento de semillas es un tratamiento indispensable para combatir contra las enfermedades transmitidas por las semillas y para proteger a las plantas jóvenes derivadas de estas contra los parásitos presentes de forma natural en el suelo. Este tratamiento también asegura una protección contra los ataques tempranos de enfermedades y parásitos en la vegetación.

La elección de la sustancia o sustancias activas (modo y espectro de acción, persistencia, etc.) tiene en cuenta los análisis sanitarios de los lotes crudos de semillas que llegan a las estaciones de acondicionamiento (y, por lo tanto, cualquier enfermedad existente que varía de un año a otro y nivel de contaminación) así como el tipo de protección que se busca.

Debido a la variabilidad anual en su potencial infeccioso (naturaleza de las enfermedades y nivel de contaminación), así como a su envejecimiento natural, los lotes de semillas no comercializadas se "desclasifican" (se retiran del circuito de comercialización) y se eliminan sin otras posibilidades de uso.

Una protección eficaz de las semillas requiere aplicar de forma homogénea en toda la superficie de las semillas una cantidad precisa de materias activas adaptadas a diferentes enfermedades y plagas (productos de contacto, productos sistémicos, etc.). Si la superficie de la semilla (cualquiera que sea su estructura anatómica) no está totalmente cubierta por los productos, es la protección la que sufre y la deja puerta abierta a las enfermedades.

Actualmente, los productos de tratamiento utilizados son eficaces a dosis reducidas: 2 a 4 litros de sustancias activas por tonelada de semillas.

Un producto de tratamiento de semillas es la combinación de una o más sustancias activas y los formulantes denominados "inertes químicamente". Está sujeto a una autorización antes de su comercialización y cumple con requisitos reglamentarios muy estrictos. La normativa apunta a garantizar la seguridad del producto frente al usuario, el consumidor y el medio ambiente en las condiciones de empleo recomendadas.

La aplicación del producto de tratamiento sobre la semilla se lleva a cabo generalmente en una cámara referida como de pulverización. La semilla, que llega a esta cámara de pulverización, forma un cilindro constituido de granos dentro de los cuales el recipiente de líquido proyecta, a través de la fuerza centrífuga, el producto de tratamiento. Luego, el siguiente mezclador sacude las semillas con un movimiento giratorio. Bajo estas condiciones operatorias,

se completa el recubrimiento y la fijación del producto en la semilla.

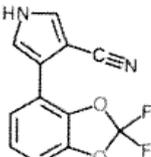
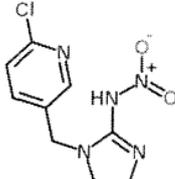
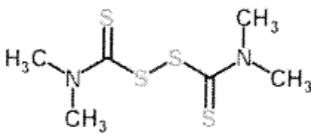
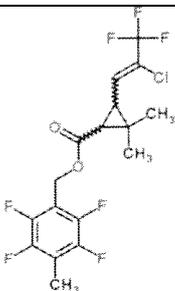
El aparato de tratamiento utilizado permite aportar una cantidad precisa de materias activas, bien distribuida en la totalidad de la superficie de las semillas y con una buena adherencia de los productos. Un conjunto de ajustes y controles en todas las etapas del tratamiento evita el riesgo de sobredosificación o subdosificación. Realizado por técnicos especializados, el ajuste de las máquinas integra numerosos parámetros teniendo en cuenta en particular:

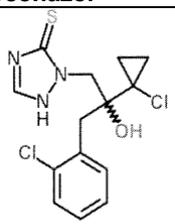
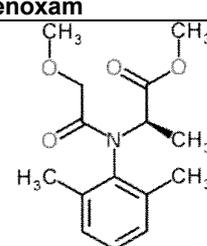
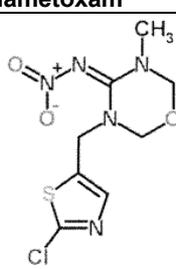
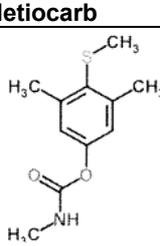
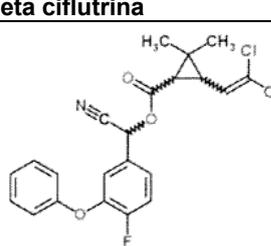
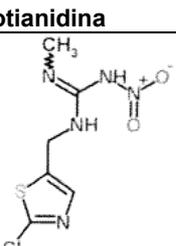
- la especie y variedad a tratar,
- características de cada lote de semillas (estados sanitarios, peso de mil granos, humedad, tamaño, etc.),
- la dosis ideal a aplicar, el espesor de la película deseada, las propiedades de la formulación, etc.

Se utilizan un número determinado de preparaciones comerciales para la protección fitosanitaria de las principales especies vegetales (trigo, maíz, colza: representan en promedio más del 60 % del volumen de semillas comercializadas en Francia). La siguiente tabla (tabla I) presenta, a modo de ejemplo no limitativo, algunas de las principales fórmulas utilizadas (que representan más del 70 % de los volúmenes comercializados).

Tabla I

Principales preparaciones de productos fitosanitarios comercializados en Francia para el tratamiento de trigo, maíz y colza

Fludioxonil		General
	Nombre	4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-il)-1H-pirrol-3-carbonitrilo
	N.º de registro CAS	131341-86-1
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂
	Masa	248,1 g.mol ⁻¹
		Ecotoxicología
DL ₅₀	5.000 mg.kg ⁻¹ (rata, oral)	
Imidacloprid		General
	Nombre	1-((6-Cloro-3-piridinil)metil)-n-nitro-2-imidazolidinimina
	N.º de registro CAS	138261-41-3
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂
	Masa	255,7
		Ecotoxicología
DL ₅₀	410 mg/kg (ratas, peroral)	
Tiram		General
	Nombre	Disulfuro de tetrametiltiurama disulfuro de bis (N,N-dimetiltiocarbamilo TMTD)
	N.º de registro CAS	137-26-8
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ /(CH ₃) ₂ N-CS-S-S-CS-N(CH ₃) ₂
	Masa	240,4
		Ecotoxicología
DL ₅₀	1,25 g/kg (ratones, oral)	
Teflutrina		General
	Nombre IUPAC	(2,3,5,6-tetrafluoro-4-metilfenil)metil 3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₁₇ H ₁₄ ClF ₇ O ₂
	Masa	418,7 g.mol ⁻¹
		Ecotoxicología
DL ₅₀		

Protioconazol		General
	Nombre IUPAC	2-[2-(1-Clorciclopropil)-3-(2-clorfenil)-2-hidroxipropil]-1,2-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₅ Cl ₂ N ₃ OS
	Masa	344,2
DL ₅₀		Ecotoxicología
Mefenoxam		General
	Nombre IUPAC	N-(2,6-Dimetilfenil)-N-(metoxiacetil)-D-alaninato de metilo
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄
	Masa	279,3
DL ₅₀		Ecotoxicología
Tiametoxam		General
	Nombre IUPAC	4H-1,3,5-oxadiazin-4-imina, 3-[(2-cloro-5-tiazolil)metil] tetrahidro-5-metil-N-nitro-, (4Z)-
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S
	Masa	291,7
DL ₅₀		Ecotoxicología
Metiocarb		General
	Nombre IUPAC	Metilcarbamato de 3,5-dimetil-4-(metilsulfanil)fenilo
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S
	Masa	225,3073
DL ₅₀		Ecotoxicología
		87 mg/kg (perro vía oral)
		General
Beta ciflutrina		General
	Nombre IUPAC	3-(2,2-Dicloroetenil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato ciano(4-fluoro-3-fenoxifenil)metilo
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃
	Masa	434,2
DL ₅₀		Ecotoxicología
		77 mg/kg (rata vía oral)
		General
Clotianidina		General
	Nombre IUPAC	1-[(2-Clor-1,3-tiazol-5-il)metil]-2-metil-3-nitroguanidina
	N.º de registro CAS	
	Propiedades químicas	
	Fórmula molecular	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
	Masa	249,678
DL ₅₀		Ecotoxicología
		500 mg/kg (rata vía oral)

Los productos fitosanitarios mencionados en la tabla I están poco degradados en el ambiente natural. Los tiempos de semivida en el suelo en condiciones aeróbicas son relativamente largos. Entre los valores de semivida en el suelo enumerados en la literatura, se encuentran: imidacloprid 180 días; mefenoxam 60 días; tiametoxam 229 días; metiocarb 64 días; clotianidina 214 días.

5 El solicitante ha puesto de relieve que un tratamiento con ozono en las semillas sobre las cuales se depositaron los productos fitosanitarios como se ha indicado anteriormente (*confer* tabla I) causó la desaparición casi completa de los productos fitosanitarios en cuestión, hasta los umbrales de detección analítica normalizada, por ataque químico de ozono sobre estas moléculas complejas.

10 Las condiciones operatorias ventajosas para el procedimiento de acuerdo con la invención se describirán en detalle en los siguientes párrafos.

15 Las semillas desclasificadas recubiertas por productos de protección fitosanitaria, los colorantes y los formulantes; las semillas que deben ser obligatoriamente destruidas en caso de no uso, no presentan ninguna restricción para salvaguardar sus propiedades germinativas. A modo de ejemplo, ahora se incineran a altas temperaturas en hornos de cemento en las que constituyen una parte del combustible, por ende, el aporte energético requerido para el procedimiento de cocción de clínker en hornos rotativos largos.

20 El tratamiento con ozono de estas semillas desclasificadas no presenta ninguna limitación de la dosis de ozono ya que el uso de estas semillas desclasificadas no puede ser considerado por reglamento. La única restricción para este tipo de tratamiento es la restricción económica (costo total del tratamiento) que puede considerarse competitiva con los procedimientos de destrucción actuales y presenta la ventaja adicional de proporcionar una materia prima utilizable para otras aplicaciones industriales (valorización en otros campos de aplicación). Incluso si la estructura tisular de la semilla está ligeramente alterada o degradada por el tratamiento con ozono, esta no presenta ningún impacto negativo, sino todo lo contrario, en el caso del uso posterior de estas semillas "descontaminadas" con otros fines tecnológicos y, en particular:

- 30
- en la producción de biogás por técnicas biológicas (acidogénesis seguida de metanogénesis),
 - en la pirólisis con la producción de residuos carbonosos, gases combustibles, aceites de pirólisis, que son subproductos altamente valorados en la agricultura o en la producción de energía,
 - en la producción de productos intermedios químicos que reemplazan el uso de moléculas fósiles (sintones o productos intermedios químicos), moléculas plataforma, base de la química fina o la farmacia,
 - en la producción de activos y/o ingredientes de carácter no alimentario,
 - 35 - y finalmente, en la producción de biomateriales biodegradables.

La alteración de las estructuras tisulares de las semillas por el tratamiento con ozono no es una desventaja en sí misma puesto que esta alteración permite la deconstrucción más fácil de la biomasa que representa, por el conjunto de las técnicas implementadas en los campos descritos anteriormente.

40 Todas las aplicaciones descritas anteriormente, de las semillas descontaminadas con ozono son concebibles solo en la medida en que el sustrato lignocelulósico (semillas) esté perfectamente descontaminado de productos fitosanitarios que lo recubren.

45 Si hoy en día las semillas de trigo, maíz y colza pueden utilizarse o se utilizan para la producción de biogás, sintones, activos e ingredientes y en la producción de biomateriales, es así como están exentas de contaminantes fitosanitarios.

50 De hecho, estos contaminantes serían un veneno para las fases de acidogénesis y metanogénesis en la producción de biogás y bloquearían totalmente el procedimiento. De la misma manera, serían un obstáculo insalvable en la producción de sintones, activos o ingredientes de carácter no alimentario.

55 En las operaciones de pirólisis, la presencia de estos contaminantes generaría subproductos de la combustión que son perjudiciales para el medio ambiente y para la salud humana o animal.

En la producción de biomateriales, serían un obstáculo innegable para las operaciones químicas implementadas en la elaboración de estos materiales y conducirían a resultados aberrantes que no están en consonancia con los objetivos previstos.

60 En un modo ventajoso de implementación de la invención, el tratamiento de las semillas desclasificadas tratadas con ozono, implementa un procedimiento (figuras 2 y 3) y medios (reactor (figura 1) de tipo vertical con recirculación interna como se muestra de manera esquemática en la figura 1).

65 Los puntos de referencia del reactor ilustrado en la Figura 1, un ejemplo no limitativo de un reactor que es adecuado para la implementación de la presente invención, tienen las siguientes identidades:

	1 Motor eléctrico
	2 Dispositivo de pulverización de agua
	3 Inyección de ozono en el reactor
	4 Tornillo de elevación y recirculación
5	5 Entrada de gas ozonizado aire + O ₃ ; O ₂ + O ₃
	6 Salida del ozono residual hacia la destrucción
	7 Corona de distribución de ozono
	8 Virola cilíndrica
	9 Parte cónica
10	10 Sensor de temperatura
	11 Sensor de presión
	12 Sensor de temperatura
	13 Válvula de seguridad
	14 Disco de ruptura
15	15 Dispositivo externo de enfriamiento del cuerpo del reactor " <i>Water Jacket</i> ", (camisa de agua)
	16 Fondo convexo con GRC
	17 Motorreductor
	18 Dispositivo de centrado y sello mecánico de estanqueidad
	19 Entrada de agua de enfriamiento
20	20 Dispositivo de lavado interno del reactor
	21 Acoplamiento motorreductor/tornillo de recirculación
	22 Sensor de temperatura
	23 Sensor de presión
	24/25/26 Dispositivo de soporte del reactor
25	27 Entrada del material a tratar
	28 Sensor de alto nivel
	29 Dispositivo de centrado del tornillo y guiado
	30 Válvula de obturación del reactor y drenaje
	31 Brida de acoplamiento al procedimiento
30	32 Orificio de salida de material tratado
	33 Válvula de seccionamiento de entrada de gas ozonizado
	34 Entrada de agua a presión para boquillas de lavado
	35 Salida de agua de enfriamiento
	36 Bridas de centrado y acoplamiento de virola/fondo/virola/cono bajo
35	37 Eje motriz del tornillo
	38 Dispositivo de raspado interno del reactor
	FI Medición del caudal
	x Paso del tornillo de recirculación
	D Diámetro interno del reactor
40	Y Diámetro externo del tornillo de recirculación.

Antes del tratamiento, al comienzo de la operación, después de la introducción en el reactor (1), las semillas pueden humedecerse por pulverización agua, en el que el agua se pulveriza en finas gotas mediante el dispositivo (2).

45 En la primera fase del tratamiento, el agua se pulverizó sobre la masa de las semillas en movimiento (tornillo (4) en funcionamiento). Los granos individualizados están recubiertos en su periferia con una película líquida homogénea que permite una mejora de la transferencia de ozono a la estructura a tratar (véase las explicaciones que se dan en los siguientes párrafos).

50 En la segunda fase, el ozono es admitido en el reactor por el dispositivo (3) y las reacciones químicas entre este gas y las estructuras a tratar pueden facilitarse en gran medida por la presencia de la película líquida, ya que la película líquida canaliza las moléculas de gas reactivo a la estructura a tratar. La principal ventaja no limitante de la presencia de la película líquida es aumentar la accesibilidad del gas ozonizado a las moléculas fitosanitarias (es decir, las materias activas) presentes en la periferia de los granos. Generalmente, durante la humidificación, se busca obtener una película líquida en la periferia de los sustratos a tratar; la película líquida incluye un espesor que

55 estará ventajosamente comprendido entre 1 y 10 µm como se demuestra en las curvas 1 y 2 de la Figura 4. En la curva 1, aparece la representación de la masa de agua expresada como porcentaje de la materia seca en reacción (agua agregada por pulverización) en función del porcentaje de ozono transferido al sustrato a tratar. La curva 2 representa el espesor de la película líquida depositada sobre el sustrato y expresado en µm, después de la pulverización y homogeneización de la masa por recirculación utilizando el tornillo central en función del porcentaje

60 de ozono transferido al sustrato a tratar. El espesor de la película líquida se puede aproximar mediante el cálculo de los expertos en la materia a partir de los datos significativos que son: la masa de agua agregada expresada como un porcentaje de la masa de materia seca, el peso de 1.000 granos (valor estadístico promedio), así como la superficie promedio desarrollada por 1.000 granos. Preferentemente, en el contexto de la presente invención, el espesor de la película líquida que recubre los sustratos (las semillas) a tratar estará comprendido entre 1 µm y 6 µm.

65

En un modo de realización preferido, durante la tercera fase, la masa de granos puesta previamente en movimiento por medio de un tornillo sin fin central (4), recorre la zona de reacción, con un movimiento descendente a contracorriente del flujo de gas ozonizado. El flujo de gas se inyecta en el reactor en la parte inferior mediante el dispositivo (5). Este flujo de gas, que puede ser indistintamente el oxígeno del aire, el oxígeno puro o una mezcla en proporción variable de los dos pasa por el dispositivo (5), y se inyecta en el interior del reactor mediante inyectores de ozono identificados (7 y 3). El gas ozonizado atraviesa en un movimiento ascendente la masa de granos, animada por un movimiento descendente como se ha descrito anteriormente. En general, la operación de puesta en contacto del ozono y las semillas a tratar, se realiza ventajosamente en un reactor que funciona de acuerdo con el principio de contracorriente de gas/sólido.

Después de la reacción, el residuo de ozono presente en el reactor puede ser evacuado en la parte superior del mismo por el dispositivo identificado (6) y dirigido a la destrucción térmica del ozono residual. Después de la destrucción térmica del ozono residual presente después de la reacción, este último se convierte en dióxígeno que se libera a la atmósfera.

Resultados obtenidos y comentarios

Los resultados obtenidos gracias al descubrimiento del solicitante se dan a modo indicativo y no limitativo en lo que sigue.

El solicitante ha procedido a la elección de tres sustratos (especies diferentes de semillas desclasificadas) entre los modelos más utilizados comercialmente. Estos sustratos son:

- trigo blando de invierno (TBI),
- maíz,
- colza.

El trigo blando de invierno (TBI) solo representa el 38 % de las semillas producidas y aproximadamente el 40 % de los volúmenes de semillas desclasificados que se eliminarán anualmente en Francia. El maíz, otro cereal pero con una composición química y estructura celular muy diferente, representa el 22 % de las semillas producidas y aproximadamente el 24 % de los volúmenes de semillas desclasificadas. Finalmente, la última opción se centra en la colza, que representa, a su vez, una producción oleaginosa estratégica debido, en particular, a su uso masivo en la materia de recuperación no alimentaria (por ejemplo, biocombustibles). Además, el modelo de colza permite acceder a un grano de geometría (estructura y superficie específica) y de composición química inicial muy diferente a la de un cereal (muy rico en ácidos grasos).

La elección de estos tres sustratos de estructuras químicas y celulares diferentes, permite demostrar la validez de la invención del solicitante en condiciones extremas. Económicamente, la elección de estos sustratos permite acceder al tratamiento de un porcentaje muy alto de semillas desclasificadas (> 70 %).

Bajo las condiciones de tratamiento óptimas identificadas hasta ahora, nueve de las diez moléculas fitosanitarias analizadas desaparecen por completo (concentración residual inferior al límite de detección analítica certificada). Esta desaparición por reacción química tiene lugar con un tiempo de reacción de unas pocas decenas de minutos (< 60 minutos). Solo una de las moléculas fitosanitarias retenidas, [1-((6-cloro-3-piridinil)metil)-n-nitro-2-imidazolidinimina] mejor conocida bajo su nombre comercial "Imidacloprid", requiere un tiempo de reacción superior a las otras nueve veces (> 60 minutos). Una vez completado este tiempo de reacción, el imidacloprid se elimina como los anteriores en el umbral de detección analítico certificado.

Una tabla recapitulativa presenta el conjunto de los resultados obtenidos y las condiciones operativas utilizadas para el tratamiento con ozono de cada una de las diez moléculas de pesticidas.

Tabla II (a, b, c)
Condiciones óptimas de tratamiento obtenidas por el solicitante

Moléculas fitosanitarias activas	Modelo de trigo blando de invierno (TBI)	
	Control* (g/kg)	Tratamiento óptimo** (H/O ₃ /T)
Imidacloprid	0,230	(5,7/74/66)***
Protiiconazol	0,012	(4,0/60/60)
Tiram	0,270	(4,0/60/60)
Teflutrina	0,061	(4,0/60/60)
Fludioxonil	0,018	(4,0/60/60)

IIb		
Moléculas fitosanitarias activas	Modelo de maíz	
	Control* (g/kg)	Tratamiento óptimo** (H/O ₃ /T)
Imidacloprid	0,370	(5,9/75/77)***
Teflutrina	0,100	(6,0/50/40)
Fludioxonil	0,100	(6,0/50/40)
Tiametoxam	0,380	(6,0/90/40)
Metiocarb	0,460	(6,0/50/40)
Clotianidina	0,500	(6,0/90/40)
Mefenoxam	0,100	(6,0/50/40)

IIc		
Moléculas fitosanitarias activas	Modelo de colza	
	Control* (g/kg)	Tratamiento óptimo** (H/O ₃ /T)
Imidacloprid	0,440	(9,6/95/80)***
Tiram	1,550	(8,0/60/40)
Beta ciflutrina	0,670	(8,0/120/40)
Clotianidina	1,040	(8,0/120/40)

(*) Concentración de moléculas fitosanitarias inicialmente encontradas en los sustratos antes del tratamiento con ozono.
(**) Condiciones operativas óptimas que permiten obtener concentraciones residuales en moléculas fitosanitarias inferiores o iguales a los umbrales de detecciones analíticas normalizadas.
(***) Condiciones operativas óptimas (humedad en % másico/concentración de ozono en g.m⁻³ TPN/tiempo de reacción en minutos). Los valores TPN son los valores con temperatura y presión normales.

El examen detallado de las tablas anteriores lleva a las siguientes observaciones:

- 5 - En las columnas de "Control" marcadas con (*), se muestran los contenidos iniciales de los productos fitosanitarios depositados en la superficie de los diferentes sustratos. Como se explicó en los párrafos anteriores, estos contenidos iniciales son una función de la elección de la sustancia activa (modo y espectro de acción, persistencia, etc.) y tienen en cuenta los análisis sanitarios de los lotes crudos de semillas que llegan a las estaciones de acondicionamiento (y, por lo tanto, cualquier enfermedad existente que varía de un año a otro y el nivel de contaminación, así como el tipo de protección que se busca.
- 10 - Los "tratamientos óptimos" marcados con (**), incluyen sistemáticamente tres valores. El primero de estos valores es el porcentaje másico de humedad suministrada antes del inicio de la reacción y antes de la introducción del ozono. Este porcentaje másico de humedad es muy dependiente de la naturaleza del sustrato tratado, lo que explica por qué para el modelo TBI (tabla IIa), la humidificación másica promedio es igual al 4 % (M/M), mientras que este promedio es del 6 % para el modelo de Maíz (tabla IIb) y del 8 % para el modelo de Colza (tabla IIc), con 3 puntos singulares correspondientes a "Imidacloprid" (7,5 %, 5,9 % y 9,6 % para el modelo TBI, el modelo de Maíz y el modelo de Colza respectivamente). El segundo de estos valores corresponde a la concentración de ozono en el gas vector (aire, oxígeno puro o mezcla variable de los dos gases) expresada en g.m⁻³ TPN. Finalmente, el tercer valor corresponde a la duración total de la reacción; duración total medida desde el comienzo de la introducción del ozono en el reactor. Como se puede constatar, estos tiempos de reacción varían poco, son idénticos para un mismo sustrato, excepto en el caso de la destrucción de "Imidacloprid" para el cual estos son superiores a un valor promedio de 60 minutos para el modelo TBI, 40 minutos para el modelo de Maíz y 40 minutos para el modelo de Colza. Debido a la composición particular de las semillas de colza, una composición cuya singularidad ya se ha señalado (alto contenido de ácidos grasos), es preferible utilizar concentraciones de ozono superiores a las observadas para los otros sustratos analizados (a modo de ejemplo 120 g m⁻³ TPN para el modelo de Colza). De una manera muy general en el contexto de la presente invención, las semillas contaminadas se exponen a ozono a una concentración en el gas vector de al menos 40 g.m⁻³ TPN y como máximo de 140 g.m⁻³ TPN, preferentemente de al menos 60 g.m⁻³ TPN, y como máximo 140 g.m⁻³ TPN, más preferentemente de al menos 90 g.m⁻³ TPN y como máximo 120 g.m⁻³ TPN significa los valores con temperatura y presión normales.
- 15
- 20
- 25
- 30

Parámetros preferidos de la invención

Los principales parámetros técnicos destacados por el solicitante se detallarán en el siguiente texto.

- 35 Es necesaria cierta humidificación de las semillas a tratar; esta humidificación favorece la reacción con ozono. Se debe tener en cuenta que las semillas se presentan generalmente en forma de poca humedad (6-13 % M/M). La humidificación previa del sustrato recubierto con productos fitosanitarios antes del contacto con el ozono es un parámetro potencialmente importante del procedimiento que puede influir tanto en la velocidad de reacción como en la penetración del ozono en el sustrato, y como en la tasa de eliminación de la molécula fitosanitaria. Esta humidificación se puede expresar en porcentaje másico (M/M) de la masa inicial del sustrato a tratar. En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, la cantidad de agua introducida en la etapa (b) es
- 40

preferentemente de al menos 2 % y como máximo 10 % en masa con respecto a la masa de semillas a tratar. La operación de humidificación se lleva a cabo preferentemente a partir de agua de la red considerada potable por el dispositivo identificado (2).

5 Con el fin de proporcionar una accesibilidad del agua al conjunto de las partículas de sustrato y crear una película líquida homogénea, la masa de agua necesaria para la humidificación puede pulverizarse ventajosamente en el interior del reactor mediante una o más boquillas de pulverización (2) de tipo LECHLER o similares, con un ángulo de pulverización comprendido entre 30° y 90°, preferentemente 60°.

10 Correlativamente a la pulverización del agua, el tornillo central del reactor (4) puede colocarse ventajosamente en movimiento para asegurar una renovación de la interfaz y asegurar una homogeneización de la película líquida.

15 La velocidad de rotación adecuada del tornillo central depende en gran medida de la naturaleza del sustrato, su distribución granulométrica y de la sección central presente por el sustrato. Esta velocidad de rotación es ajustable por medio de un variador de frecuencia de la corriente eléctrica que alimenta el motor de accionamiento del tornillo central marcado (4). Esta velocidad de rotación también depende del diámetro del reactor utilizado identificado (D). Generalmente se sitúa entre 25 rpm y 110 rpm, preferentemente alrededor de 65 rpm.

20 El paso del tornillo central marcado (X), que determina la tasa de recirculación de la masa del sustrato en tratamiento, depende del diámetro del tornillo central (Y) y la geometría del sustrato (distribución granulométrica y sección central presente por las semillas a tratar).

25 La tasa de recirculación de la masa del sustrato durante el tratamiento está generalmente comprendida entre 5 y 70 recirculaciones/minuto, preferentemente entre 15 y 20 recirculaciones/minuto.

La cantidad de ozono necesaria para la eliminación de las moléculas fitosanitarias fijadas en la superficie del sustrato puede producirse *in situ* mediante un generador de ozono de tipo industrial alimentado, ya sea con aire, o con oxígeno gaseoso puro, o con una mezcla de cantidad variable de ambos gases.

30 Para bajas concentraciones de ozono (hasta 60 g.m⁻³ TPN), el gas vector utilizado será ventajosamente aire atmosférico, filtrado, secado a un punto de rocío del orden de -70 °C a -75 °C.

35 Para concentraciones superiores a 60 g.m⁻³ TPN, se utilizará ventajosamente el oxígeno gaseoso, oxígeno gaseoso procedente de la evaporación controlada del oxígeno líquido almacenado en tanques especialmente diseñados para este uso.

Bajo estas condiciones operatorias, el oxígeno gaseoso presentará un punto de rocío del orden de -85 °C mínimo, y permitirá alcanzar una concentración de ozono en este gas vector del orden de 200 g.m⁻³ TPN.

40 El uso de la mezcla en proporciones variables de aire y oxígeno gaseoso permite obtener puntos de rocío del orden de -70 °C a -75 °C y concentraciones de aproximadamente 100 a 120 g.m⁻³ TPN.

45 El ozono se puede introducir en la base del reactor mediante una corona de boquillas de inyección indicada (7) cuyo diámetro de implantación depende mucho del diámetro del reactor, su posición en el cono inferior del reactor, la geometría del sustrato a tratar, y la altura de la capa del sustrato a tratar, definiendo la altura total de transferencia (ATT) del reactor.

50 La velocidad de eyección del gas ozonizado por las boquillas de inyección identificadas (3) es un parámetro que puede tener una gran influencia en el funcionamiento del reactor. Esta velocidad se puede calcular en función de la distribución granulométrica del sustrato a tratar, la ATT y el diámetro del reactor. Esta velocidad de eyección estará generalmente comprendida entre 15 m.s⁻¹ y 50 m.s⁻¹, preferentemente comprendida entre 20 m.s⁻¹ y 30 m.s⁻¹.

En general, se ha observado y constatado que los siguientes parámetros conducen a resultados óptimos en términos de destrucción y eliminación de pesticidas depositados en las semillas referidas como desclasificadas:

- 55
- La relación característica del diámetro del tornillo central (4)/diámetro del reactor (D) está ventajosamente comprendida entre 0,3 y 0,7, preferentemente entre 0,45 y 0,50;
 - La relación característica del paso del tornillo (X)/diámetro del tornillo (Y) será ventajosamente comprendida entre 0,30 y 0,80, preferentemente entre 0,40 y 0,55;
 - 60 - La tasa de llenado del tornillo estará ventajosamente comprendida entre 97 % y 99 %;
 - La velocidad de rotación del tornillo (4) será ventajosamente comprendida entre 20 y 110 revoluciones por minuto, preferentemente entre 55 y 60 revoluciones por minuto con posibilidad de variación continua de la velocidad de rotación en este intervalo, para cumplir con la geometría de granos a tratar, así como su diámetro que son cantidades variables;
 - 65 - La relación característica de altura útil del reactor (ATT)/diámetro del reactor (D) estará ventajosamente comprendida entre 1,8 y 2,8, preferentemente entre 2,3 y 2,6;

- El ángulo del cono de base estará ventajosamente comprendido entre 70° y 110°, preferentemente entre 80° y 90°.

5 El interior del reactor puede estar provisto ventajosamente de un dispositivo de lavado interno indicado (20), constituido por bolas de lavado conocidas por los expertos en la materia y que se suministran con agua a presión (34).

10 La parte superior del reactor (fondo convexo) (16) consta de varios elementos de seguridad y, en particular, una válvula de seguridad calibrada (13) así como un disco de ruptura (14). Un orificio de evacuación de ozono residual (6) permite evacuar el ozono residual a la destrucción térmica del ozono.

15 En la parte central, el fondo convexo superior consta, fijado en bridas, del conjunto de motor eléctrico/motorreductor (17) montado en un dispositivo de centrado con sellos mecánicos de estanqueidad (18). A la salida del motorreductor, un acoplamiento extraíble (21) permite el acoplamiento del motorreductor (17) al tornillo central de recirculación (4).

La virola cilíndrica del reactor consta de diferentes derivaciones en las que se montan sensores de temperatura (10, 12 y 22), sensores de presión (11 y 23), dispositivos de admisión de agua de lavado con bolas de lavado (20).

20 La virola del reactor también consta de dispositivos de soporte del reactor (24, 25 y 26) dispuestos sobre el diámetro del reactor a 120°. La virola también consta en la parte superior de una entrada de material a tratar (27), un sensor de alto nivel (28).

25 En la parte inferior, la virola cilíndrica está cerrada por una parte cónica (9) cuyo ángulo se especifica en los párrafos anteriores. Este cono bajo es seguido por una parte cilíndrica que permite la liberación del tornillo y consta en su parte central de un dispositivo de centrado y guía del tornillo (29) así como una válvula de obturación y drenaje (30) además de una brida de acoplamiento al procedimiento (31). Se identifica el orificio de salida del material tratado (32).

30 Después de la reacción, el exceso de ozono residual puede ser evacuado en la parte superior del reactor (6) y dirigido a la destrucción del ozono residual del tipo térmico con o sin recuperación de energía, dependiendo del tamaño de la instalación.

35 A la salida de la destrucción térmica del ozono residual, el oxígeno resultante de esta destrucción puede ser liberado a la atmósfera.

40 En general, las reacciones de tipo gas/sólido dependen de la presión de aplicación de ozono sobre el sustrato; es decir, de la presión imperante en el reactor. Se ha observado en el contexto de la presente invención que la presión de aplicación tuvo un impacto muy pequeño en la transferencia de ozono y, por lo tanto, en la cinética de reacción. Los inventores han deducido los siguientes requisitos: la presión en el interior del reactor está ventajosamente comprendida entre 0,05 bars y 0,3 bars, preferentemente alrededor de 0,16 bars relativos; que en términos de presión absoluta significa 0,05 bars por encima de la presión atmosférica.

45 En la presente invención, la reacción de contacto de las semillas con el ozono se lleva a cabo preferentemente alrededor de la temperatura ambiente del laboratorio, con mayor frecuencia a alrededor de 20 °C. La temperatura de la reacción química del ozono en las moléculas fitosanitarias es muy poco exotérmica ($5\text{ °C} < \Delta\text{ temperatura} < 12\text{ °C}$), dependiendo de la o las moléculas a tratar, la reacción de destrucción ocurre naturalmente alrededor de la temperatura ambiente, es decir, alrededor de 20 °C, ayudado por el enfriamiento previsto en el reactor (presencia de una camisa de agua).

50 Por lo tanto, la zona de temperatura de reacción se define preferentemente de la siguiente manera: $10\text{ °C} \leq \text{temperatura de reacción} \leq 32\text{ °C}$, preferentemente $17\text{ °C} \leq \text{temperatura de reacción} \leq 25\text{ °C}$.

55 Por lo tanto, parece claro que el procedimiento descubierto por el solicitante no requiere ningún calentamiento del medio de reacción, por lo que no se requiere ningún aporte de energía térmica o energía de preactivación o activación molecular para favorecer la reacción de destrucción de los productos fitosanitarios.

60 Así, en un modo preferido de implementación de la invención, el reactor de tratamiento de semillas no se somete a ningún procedimiento de calentamiento por ejemplo por medio de un contacto con un fluido (líquido o gas) llevado a una temperatura superior a la temperatura ambiente. No es necesario calentar las semillas antes, durante o después de la puesta en contacto con el ozono para descontaminar las semillas de acuerdo con la presente invención. También en un modo preferido de implementación de la invención, las semillas a tratar no se someten a radiación (por ejemplo, ultravioleta, infrarrojo, microondas). Un tratamiento de radiación antes, durante o después de la puesta en contacto con ozono es necesario para descontaminar las semillas de acuerdo con la presente invención.

65

El tiempo de reacción depende de la cinética de eliminación por ozono de las moléculas fitosanitarias. A cada molécula corresponde una cinética particular; que dependerá de la concentración de ozono utilizado.

5 En el contexto de la presente invención, un tiempo de reacción adecuado está generalmente comprendido entre 30 minutos y como máximo 100 minutos, preferentemente al menos 40 minutos y como máximo 90 minutos, y más preferentemente entre 40 y 60 minutos.

10 Con respecto al tipo y la geometría del reactor, el reactor utilizado será adecuadamente de tipo gas/sólido con recirculación interna. Puede presentar la forma de una virola cilíndrica (8) cerrada en la parte inferior por una parte cónica, como ya se ha descrito. La virola cilíndrica puede constar ventajosamente de una doble envoltura de tipo CAMISA DE AGUA (15) que permite garantizar el enfriamiento continuo del reactor y el control de los flujos térmicos generados por ciertas reacciones de tipo exotérmico. Luego, el enfriamiento se realiza mediante la circulación de agua enfriada o mediante un fluido refrigerante enfriado introducido en la CAMISA DE AGUA por el orificio (19) y recuperado a la salida de la CAMISA DE AGUA por el orificio marcado (35).

15 Esta CAMISA DE AGUA puede constar de dispositivos que canalizan el flujo de agua o fluido refrigerante de modo que la puesta en marcha y la turbulencia de estos fluidos sean óptimas para asegurar un enfriamiento eficaz.

20 Las figuras 2 y 3 representan diagramas globales de un modo preferido del procedimiento de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de semillas de plantas que consta de moléculas fitosanitarias duraderas, que comprende las etapas que consisten en:
- 5 (a) proporcionar semillas de plantas contaminadas por moléculas fitosanitarias duraderas aplicadas como un recubrimiento o laminación en la totalidad de la superficie de las semillas en sinergia con colorantes y formulantes con el fin de protegerlas contra la fauna y la flora de origen telúrico;
- 10 (b) ajustar el contenido de humedad de las semillas de plantas contaminadas a una tasa de al menos 10 % y como máximo 21 % en relación con la materia seca;
- (c) poner en contacto el ozono y las semillas de plantas contaminadas;
- (d) evacuar el ozono residual.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se introduce una cantidad de agua en la etapa (b), siendo esta cantidad de al menos 2 % y como máximo de 10 % en masa con respecto a la masa de las semillas a tratar.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la cantidad de agua suministrada se aplica por pulverización con una boquilla con el fin de crear una película líquida con un espesor comprendido entre 1 y 6 μm .
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las semillas contaminadas se exponen a ozono a una concentración en el gas vector de al menos 40 g.m^{-3} TPN y como máximo 140 g.m^{-3} TPN, preferentemente de al menos 60 g.m^{-3} TPN y como máximo 140 g.m^{-3} TPN, más preferentemente de al menos 60 g.m^{-3} TPN y como máximo 120 g.m^{-3} TPN, TPN significa los valores a temperatura y presión normales.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la duración del tratamiento con ozono es de al menos 30 minutos y como máximo 100 minutos, preferentemente de al menos 40 minutos y como máximo de 60 minutos.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de reacción durante la exposición de las semillas contaminadas al ozono es de al menos $10 \text{ }^\circ\text{C}$ y como máximo $32 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente al menos $17 \text{ }^\circ\text{C}$ y como máximo $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las semillas contaminadas no se someten a radiación, tal como radiación ultravioleta, infrarroja y/o de microondas.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la semilla de planta tratada comprende trigo, maíz o colza.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la o las moléculas fitosanitarias duraderas eliminadas presentan una semivida en el suelo en condiciones aeróbicas de al menos 1 mes, preferentemente de al menos 2 meses.
- 40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las moléculas fitosanitarias duraderas eliminadas comprenden al menos una seleccionada entre: fludioxonil, imidacloprid, tiram, teflutrina, protioconazol, mefenoxam, tiametoxam, metiocarb, beta-ciflutrina y clotianidina.
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una etapa que consiste en:
- 50 - utilizar las semillas así tratadas para la preparación de biogás por fermentación.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una etapa que consiste en:
- 55 - utilizar las semillas así tratadas para pirólisis con producción de residuos carbonosos, gases combustibles, y/o aceites de pirólisis.

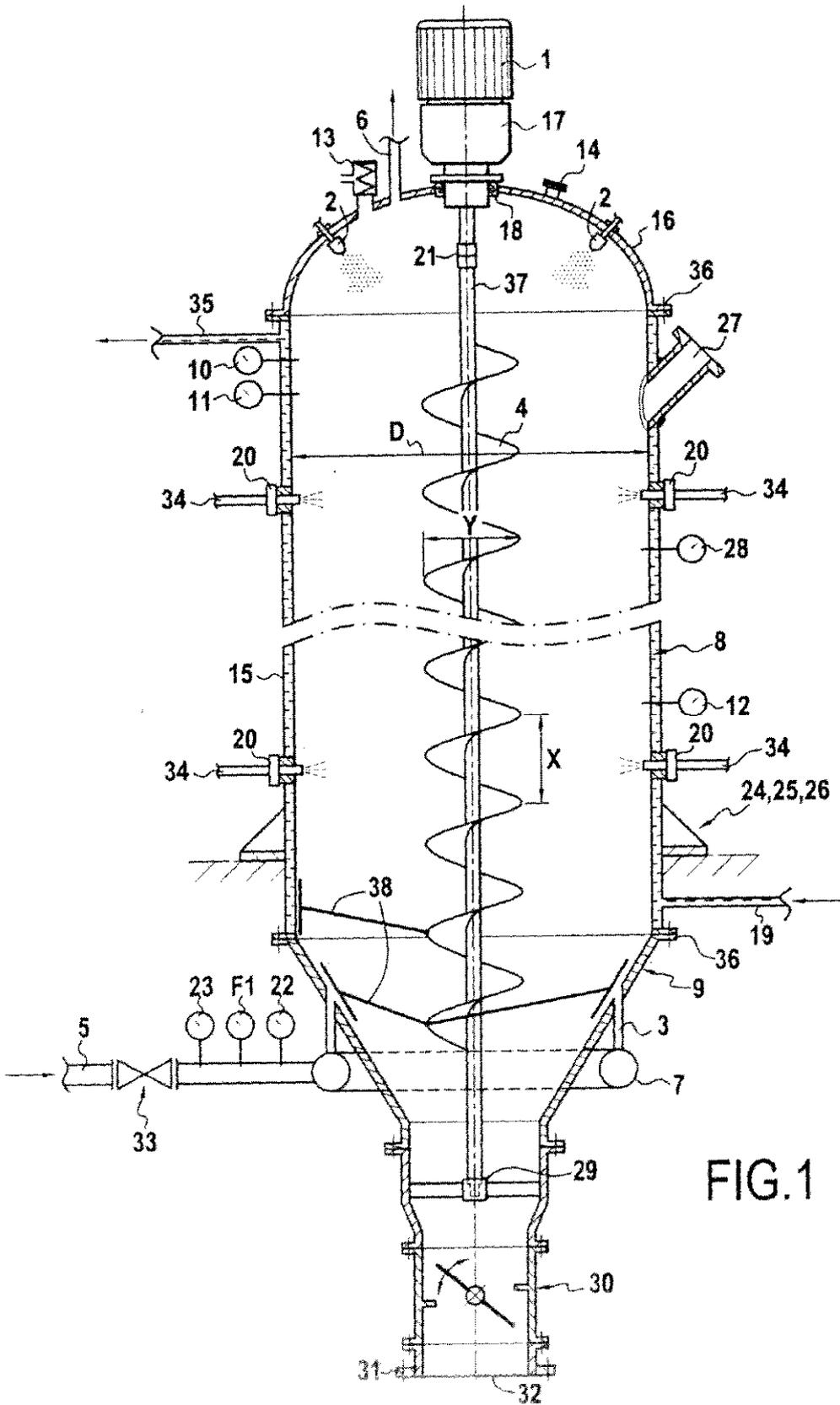


FIG. 1

Figura 2 - Diagrama de operaciones

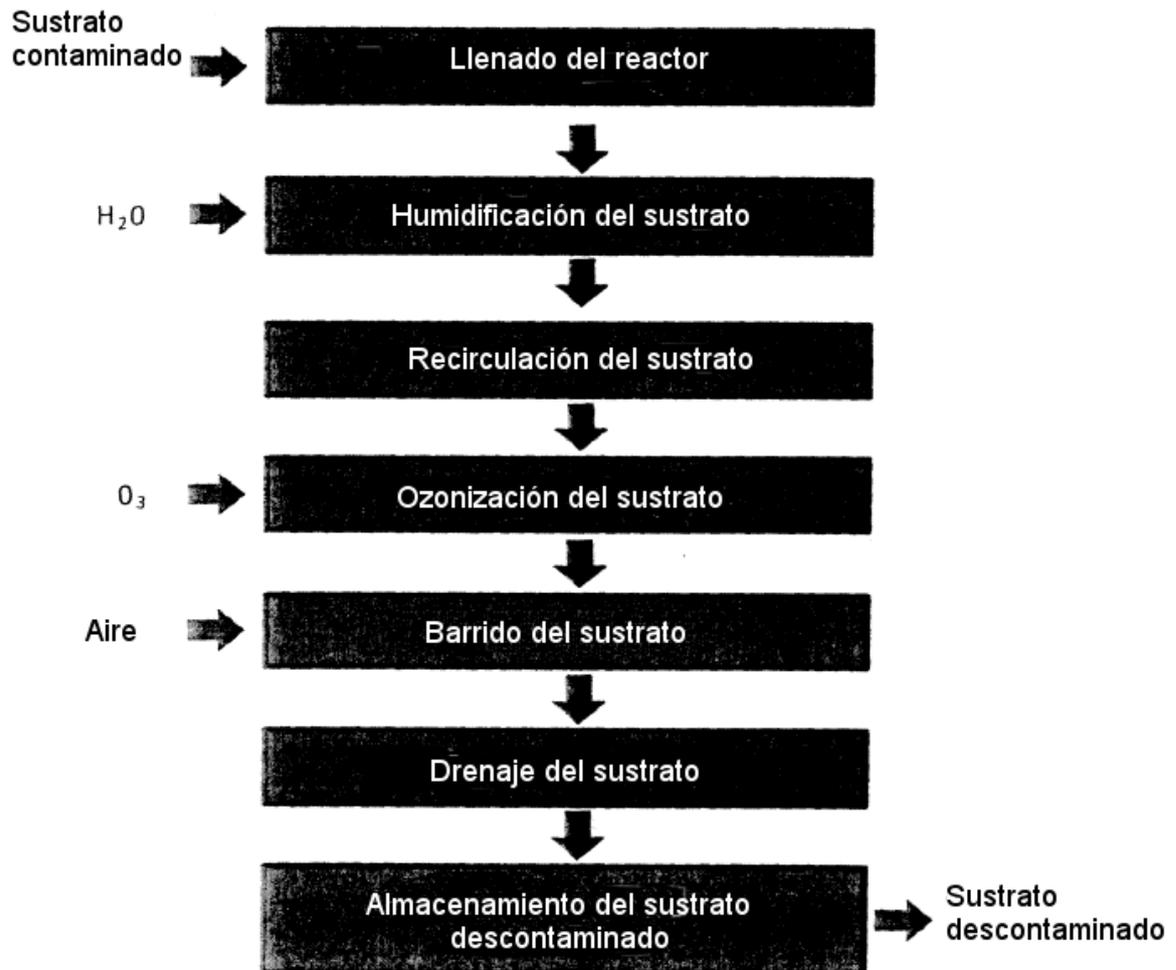


Figura 3 - Diagrama en bloques del procedimiento

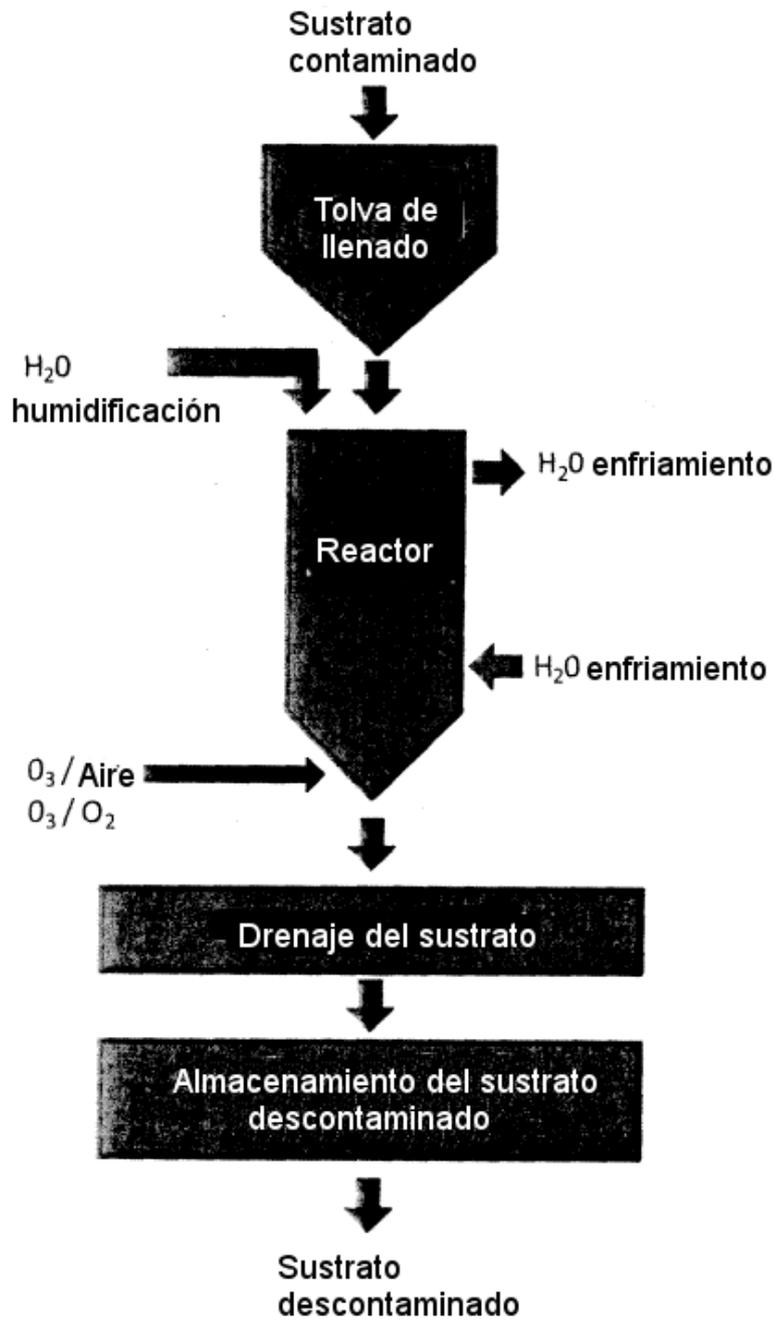


Figura 4

