

P-34.852

U.S. 601.536



10

339438

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana.

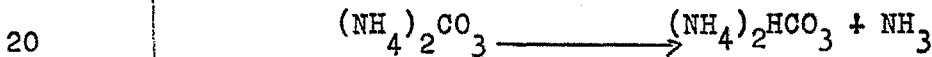
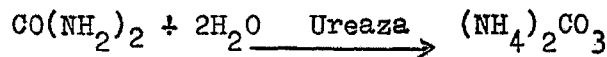
con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos
de América.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE FERTILIZANTES NITROGENADOS".



Este invento concierne a un fertilizante me-
 jorado, y más particularmente se refiere a un fertili-
 zante nitrogenado que es inhibido contra la rápida vo-
 latilización de amóniaco desde el mismo.

5 Es bien conocido en la técnica utilizar urea
 y compuestos de urea como agentes nutritivos agrícolas.
 Sin embargo, la vida eficaz de dichos agentes nutriti-
 vos es de corta duración siempre que existe una activi-
 dad microbiológica general en el suelo al que es aplica-
 10 do el agente nutritivo. Esto es debido al hecho de que
 se hidroliza la urea, y se pierde nitrógeno en la forma
 de amóniaco, cuando se pone urea sobre la superficie de
 tierras o suelos húmedos que contienen ureas. La ureasa,
 una enzima cristalizable que aparece en numerosas bac-
 15 terias y hongos, cataliza la conversión de urea en car-
 bonato de amonio, el cual se descompone subsiguientemen-
 te en bicarbonato de amonio y amoníaco. Las reacciones
 son las siguientes:



Una porción del amoníaco así formado es rete-
 nida por los constituyentes abosrbentes del suelo, y el
 resto (hasta 50%) se puede perder en el aire. Se han -
 efectuado muchas sugerencias para reducir la velocidad
 de pérdida de amoníaco, por ejemplo, Gaylord Volk, de -
 25 la Florida Agricultural Experiment Station, en "Agricul-
 tural and Food Chemistry", column 9, número 4 pag. 280,
 283, 1961, sugirió la utilización de sulfato de cobre -
 para inhibir la acción de la ureasa. Volk aplicó sulfato
 30 de cobre al suelo antes de la aplicación del agente nu-



tritativo. Desafortunadamente, los ensayos de Volk indicaron que parecía ser impracticable, con su método sugerido, una inhibición significativa de la hidrólisis de urea.

5

Se han efectuado otros intentos de resolver este problema de manera económica. Una solución propuesta comprendía mezclar un inhibidor de ureasa con granulos de urea y utilizar después de esto cera microcristalina y asfalto como aglutinante. Después de esto, el material es granulado de una manera apropiada, por ejemplo por extrusión. Este es un procedimiento relativamente costoso y por ello no es atrayente para muchos fines comerciales.

10

15

Se ha descubierto ahora que se puede mejorar la eficacia de inhibidores de ureasa utilizando dichos inhibidores en combinación con un compuesto químico hidrófobo. Es bien conocida la acción del inhibidor de ureasa. Tal como se describe anteriormente, el inhibidor desactiva a la urea y reduce de esta manera la volatilización de amoníaco. La función del producto químico hidrófobo no está completamente comprendida. Se cree que los productos químicos hidrófobos reducen la velocidad de disolución de urea en los suelos, y de esta manera mantienen a los inhibidores en estrecho contacto con la urea durante un extenso periodo.

20

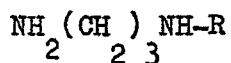
25

Los productos químicos hidrófobos que se pueden utilizar para los fines de este invento, incluyen aminas y diaminas primarias o secundarias C_8-C_{22} , tales como octilamina, metildifenil amina, etileno difenilamina, dietil hexadecilamina, trifenil amina y octadecila-

30



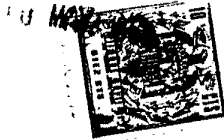
mina. Además, se pueden utilizar diaminas que tienen la siguiente formula:



5 En que R es un grupo de ácido graso C₅-C₂₀. Se prefiere que R sea un grupo de ácido graso C₁₈. Otros productos químicos hidrófobos apropiados incluyen amidas, por ejemplo, estearamida, oleatos, ácidos naf-ténicos, compuestos furfurílicos, tal como resinas de alcohol furfurílico y similares.

10 La eficacia de los siguientes inhibidores de ureasa, muchos de los cuales son conocidos en la técnica, puede ser mejorada si se utilizan en combinación con los productos químicos hidrófobos mencionados pre-
cedentemente: - iones de metal pesado, tales como iones
15 de cobre, cobalto, plata, mercurio, manganeso, zinc, cadmio, níquel y plomo: boratos, fluoruros, halógenos y cianuros, tales como borato de sodio, fluoruros de sodio, yoduro de sodio, bromuro de sodio y cianuro de sodio; ésteres de ácido sulfurico y quinonas; aldehi-
20 dos, tales como formaldehido; derivados de urea que - incluyen las formas metilo, etilo y tio de la urea; di-ticarbamatos de alcoholo y dialcoholo; compuestos de azufre; ácidos orgánicos e inorgánicos; fertilizantes -
25 fosfatados y polifosfatos; biocidas; y otros inhibido-res de ureasa conocidos en la técnica.

Las composiciones de este invento comprenden urea, al menos un inhibidor de ureasa, y al menos un -
compuesto químico hidrófobo. El inhibidor de ureasa, o
30 la combinación de inhibidores, es incorporado en la com-



posición en cantidades de 0,01 a 10,0% en peso, basado en el peso de urea. La concentración preferida está en el margen entre aproximadamente 0,1 y 6,0% en peso; y más preferiblemente, se emplean los inhibidores en una cantidad dentro del margen entre aproximadamente 0,2 y 4,0% en peso, basado en el peso de urea.

5

El producto químico hidrófobo es incorporado en la composición en una cantidad entre 0,01 y 5% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 2,0% en peso, basado en el peso de urea. Se pueden combinar otros materiales con urea, produciendo fertilizantes complejos N-P-K. Dichos materiales incluyen, por ejemplo fosfatos y sulfatos de amonio, compuestos que contienen potasio y superfosfatos normales y triples. Sin embargo, se prefiere que estos fertilizantes complejos contengan una cantidad principal de urea.

10

15

Se prefiere que las composiciones fertilizantes de este invento se preparan en la fórmula de gránulos; los gránulos, tal, como se indican aquí, incluyen cualquier gránulo, glóbulo o partícula que sea apropiada para la aplicación del fertilizante en una zona dada. El gránulo puede ser formado por el procedimiento convencional que es conocido comercialmente como granulación.

20

Los compuestos químicos hidrófobos y los inhibidores de ureasa pueden ser añadidos a la urea en una, o más de una, de las siguientes etapas: durante la cristalización; en la urea fundida antes de la granulación; durante el procedimiento de granulación; al recubrir los gránulos, preferiblemente a temperaturas -

25

30



5 elevadas por debajo de 132°C; o durante el recubrimiento de los gránulos con agentes antiapelmazantes. Los productos químicos hidrófobos pueden ser añadidos como tales o como ingredientes de agentes de recubrimiento orgánico e inorgánico, tales como arcillas, - plásticos, o recubrimientos polímeros que se utilizan generalmente para mejorar las propiedades de manipulación y/o de liberación del agente nutritivo de los fertilizantes.

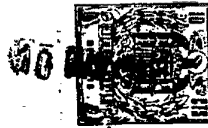
10 El método preferido de incorporar el inhibidor de ureasa y el compuesto químico hidrófobo en la composición fertilizante consiste en incorporar en primer lugar el inhibidor de ureasa en la urea, mezclándolos en una masa fundida antes de granular. La masa -
15 fundida de urea e inhibidor de ureasa es granulada, y los gránulos son recubiertos subsiguientemente con un compuesto químico hidrófobo, tal como octadecil amina. Alternativamente, el inhibidor de ureasa y el compuesto químico hidrófobo pueden ser añadidos ambos a la masa fundida de urea antes de granular, o ambos pueden -
20 ser añadidos a un recubrimiento para los gránulos de urea.

25 Ya que una molécula de ureasa puede activar la hidrólisis de casi 500.000 moléculas de urea por minuto en condiciones óptimas, la hidrólisis de urea en el suelo es rápida incluso con bajas concentraciones de enzima y condiciones menos que óptimas. Además la enzima encuentra frecuentemente condiciones casi óptimas en el suelo a causa de que la máxima velocidad de
30 reacción aparece a un pH de aproximadamente 7 a 8, y -



la temperatura óptima es de 55°C. Además el coeficiente de temperatura de la reacción es aproximadamente 2, y por lo tanto la velocidad de reacción se dobla casi con cada aumento de temperatura de 10°C, dentro del margen de temperaturas entre 10 y 55°C. Los inhibidores y compuestos químicos hidrófobos de este invento no reducen de manera significativa la cantidad total de amoníaco que se forma en la urea. El inhibidor, - utilizado en combinación con los compuestos químicos hidrófobos reduce, sin embargo, de manera significativa la velocidad a la que se volatiliza el amoníaco. Sería indeseable impedir completamente la hidrólisis de urea, ya que dicha hidrólisis es necesaria para que el fertilizante trabaje en el suelo. El problema reside en la velocidad de hidrólisis excesivamente rápida. Cuando se reduce la velocidad de hidrólisis se reduce de manera significativa la cantidad de amoníaco que - se pierde en el aire. Esta pérdida reducida de amoníaco da como resultado mayores rendimientos por unidad de - fertilizante aplicado.

Los resultados obtenidos de experimentos de laboratorio y ensayos en el campo indican que la incorporación de pequeñas cantidades de inhibidores de ureasa, tales como borax, y un compuesto químico hidrofobo, tal como cotadecilamina, en la urea antes de la granulación reduce la pérdida de amoníaco desde la urea aplicada a la superficie. Los resultados indican también que la reducción obtenida de esta manera es mayor que la reducción obtenida por utilización de un inhibidor de ureasa, tal como borax, solo.



Ejemplo 1.- Se realizaron ensayos de volatili-
 zación para determinar la velocidad a la que el amoníaco se volatiliza desde diversas composiciones fertili-
 zantes. Se compactó tierra o suelo, con un contenido
 5 de humedad de 75% de la capacidad del campo, en un ci-
 lindro Lucito estanco al aire. Los fertilizantes des-
 critos en la Tabla I fueron entonces colocados cada uno
 sobre la superficie de una muestra de suelo en una can-
 10 tidad de 0,5 g por kg de suelo en el ensayo I, y de 1
 g por kg de suelo en el ensayo II. Se hizo pasar enton-
 ces aire a una velocidad de aproximadamente 20 ml. por
 minuto, por el cilindro Lucito, a través de la tierra,
 y dentro de un recipiente de ácido sulfúrico. El amo-
 níaco que era absorbido por el aire era neutralizado
 15 por el ácido sulfúrico, y periódicamente se valoraba
 el ácido con solución de hidróxido de sodio para deter-
 minar la cantidad de amoníaco que había sido eliminada
 del cilindro.

20

TABLA I

Pérdida acumulativa % NH₃ (* *)
 (***)

	<u>Ensayo I</u>		<u>Ensayo II</u>	
	<u>4 días</u>	<u>11 días</u>	<u>4 días</u>	<u>11 días</u>
<u>Materiales de Urea (*)</u>				
25 Gránulos de urea	4,1	5,1	6,8	9,8
Urea + 4% de Borax	1,0	3,2	--	--
Urea + 4% de Borax + 0,5% de ODA	0,1	1,7	--	--
Urea + 4% de Borax + 0,1% de ODA	-	-	1,1	4,8
30 Urea + 1,0% de ODA	-	-	4,5	7,5



(*) Se añadieron bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) y ODA (octadecilamina) a la urea fundida a 132°C .

(**) La cantidad de urea utilizada en estos ensayos era: ensayo I 0,500 g/kg de suelo; ensayo II: 1,00 g/kg de suelo.

(**) El suelo utilizado era una arena arcillosa, tenía un pH de 6,4, una capacidad de intercambio de cationes de 4,0 miliequivalentes/100 g y un contenido de humedad de 75% de la capacidad del campo.

Los resultados de la Tabla I indican que el bórax en combinación con octadecil amina era más eficaz, para reducir la velocidad de pérdida de amoníaco desde la urea, que el borax solo. Se cree que la octadecilamina, debido a su naturaleza hidrófoba, reduce la difusión de la humedad en y desde los gránulos de urea, manteniendo de esta manera al bórax y a la urea en estrecho contacto durante un periodo extenso, y reduciendo la actividad de la ureasa en la proximidad inmediata de la urea. La octadecilamina utilizada sola era solamente ligeramente eficaz para reducir la pérdida de amoníaco de la urea aplicada a la superficie.

Ejemplo 2.- Se realizaron estudios adicionales de volatilización utilizando gránulos de urea preparados comercialmente. Los ensayos de volatilización en el laboratorio eran los mismos que los descritos en el Ejemplo 1. El suelo utilizado era una arena arcillosa con un pH de aproximadamente 6,4, una capacidad de intercambio de cationes de 4,0 miliequivalentes/100 g de suelo y un contenido inicial de humedad de 65 a 75% de la capacidad del campo. En la tabla II se presentan



los resultados de laboratorio obtenidos con gránulos -
de urea preparados comercialmente.

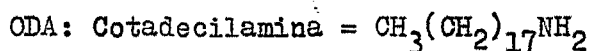
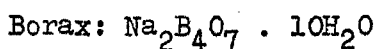
TABLA II

5 Pérdidas por volatización en laboratorio de
gránulos de urea tratados con inhibidor comercialmente
preparados.

Cantidad relativa de pérdida NH₃ **

10 <u>Materiales</u>	<u>3 días</u>	<u>7 días</u>	<u>10 días</u>	<u>14 días</u>
Urea, no tratada	100	100	100	100
Urea + 4% de Borax	9,0	47,9	79,5	90,0
Urea + 4% de Borax + 1% de ODA	6,0	42,1	59,7	64,8

15 * Granulos preparados por Prilling Engineering
Co., Denver, Colo.



** Promedio de ensayos duplicados

20 En general, los resultados de volatilización
obtenidos con los gránulos comercialmente preparados -
eran similares a los resultados obtenidos con los mate-
riales de urea preparados en el laboratorio (véase ejem-
plo 1). El tratamiento de la Urea simultáneamente con bórax
25 y cotadecilamina probó también ser mucho más eficaz, es-
pecialmente durante la segunda semana del ensayo, que -
el tratamiento con bórax solo.

30 Ejemplo 3.- Se realizaron ensayos de volatili-
zación para determinar el efecto de la concentración de
cotadecilamina utilizada en combinación con bórax. sobre



la velocidad de volatilización de amoníaco desde la urea aplicada en la superficie. Los resultados se condujeron de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1. Los resultados, que se muestran en la Tabla III, indican que la concentración de 0,25% de octadecilamina era considerablemente menos eficaz que los otros niveles estudiados. Aunque la velocidad de pérdida tiende a disminuir según aumenta la cantidad de octadecilamina, las diferencias entre las velocidades a diferentes concentraciones eran pequeñas. Uno de los tratamientos, que parecía tener el mejor efecto, era el recubrimiento de gránulos comercialmente preparados con 2% de octadecilamina. Así, parece que la aplicación de octadecilamina en forma de un recubrimiento sobre gránulos es ligeramente más eficaz para reducir la velocidad de pérdida de amoníaco que la mezcla de octadecilamina con la urea fundida antes de granular. Los resultados indican que 0,5% de octadecilamina es tan eficaz como 1% de la misma para reducir la velocidad de pérdida. Sin embargo, se cree que la cantidad de octadecilamina necesaria puede cambiar con la concentración de bórax utilizado en la urea.

TABLA III

Efecto de la cantidad de octadecilamina sobre la pérdida por volatilización de gránulos de urea tratados con bórax.

Cantidad relativa de pérdida de NH_3

<u>Materiales</u>	<u>4 Dias</u>	<u>7 Dias</u>	<u>11 Dias</u>	<u>15 Dias</u>
Gránulos de Urea no tratados	100	100	100	100
Urea + 4% de Bórax + 0,25% de ODA	26,7	76,9	78,0	79,3
Urea + 4% de Bórax + 0,5% de ODA	11,8	67,4	71,7	71,8

339438



Urea + 4% de Bórax + 1,0% de ODA	14,3	65,9	71,2	71,8
Urea + 4% de Bórax + 2,0% de ODA	15,4	61,4	64,0	62,7
Urea + 4% de Bórax + 2,0% de ODA recubiertos	4,5	48,7	57,5	57,5
Urea + 4% de Bórax + 3,0% de ODA	4,5	56,8	63,2	62,0

5

() Gránulos preparados en una instalación comercial.

10

() Materiales preparados en el laboratorio mezclando ODA con urea a 132°C.

() Gránulos comercialmente preparados fueron recubiertos con ODA a 100°C.

15

Ejemplo 4. - Se realizaron ensayos en el campo

para estudiar la eficacia de tratar urea con un inhibidor y un compuesto químico hidrófobo. En los ensayos, se

prepararon gránulos de urea por un procedimiento comercial de granulación y se mezclaron, bórax y octadecila

mina con los gránulos. La planta de cosecha de ensayo era una hierba alta Festuca elatior. El fertilizante de

20

urea fue aplicado en una dosis de 112 kg de nitrógeno por hectárea, y los resultados de las tablas IV y V son

el promedio de 4 repeticiones. El suelo utilizado era una arena arcillosa con una capacidad de intercambio de

25

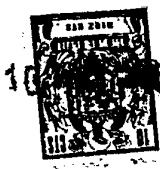
cationes de aproximadamente 5 miliequivalentes/100 g de suelo. Se ajustó el pH del suelo a 7,0, utilizando carbo

nato de calcio y carbonato de magnesio. Durante las dos primeras semanas después de la aplicación de los materia

les nitrogenados, se mantuvo el contenido de humedad del suelo en 75% de la capacidad del campo, utilizando cu

30

biertas de plástico colocadas 30 cm por encima de la su



perficie del suelo.

Los resultados de estos ensayos están mostrados en las tablas IV y V

TABLA IV

5 Eficacia de los manantiales de nitrógeno aplicados sobre la superficie del suelo bajo las condiciones del campo. Hierba alta Festuca elatior - New Jersey.

Peso de hierba y g/parcela

Total de dos cortes o riegos

10

<u>Materiales</u>	<u>En verde</u>	<u>En seco</u>
No Nitrogenados	402,5	151,1
Gránulos de urea, no tratados	887,6	240,0
Gránulos de urea + 4% de Bórax	982,1	234,5
15 Gránulos de Urea + 4% de Bórax + 1% de ODA	1382,2	352,5

15

Los pesos totales en verde y en seco de los dos primeros cortes o siegas, indican que la urea tratada con bórax mas ODA es considerablemente más eficaz que la urea tratada solo con bórax. Se cree que la razón de esta alta eficacia se debe a la reducción de pérdidas por volatilización de amoníaco por el efecto combinado de bórax y octadecilamina. Se cree que el bórax desactiva la enzima de ureasa y la octadecilamina reduce la disolución de urea.

20

25

TABLA V

Efectos de los tratamientos con bórax y octadecilamina sobre la eficacia de la urea aplicada a la superficie, para reducir las pérdidas por volatilización.

30

Peso de hierba g/2,28m

339438



<u>Materiales</u>	<u>En verde</u>	<u>En seco</u>
No nitrogenados	261,0	103,8
Urea, No tratada	578,8	140,0
Urea + 4% de Bórax	685,8	135,0
5 Urea + 4% de Bórax + 1% de ODA	982,5	220,0

10 Los resultados de los ensayos en el campo presentados en la Tabla V muestran que el tratamiento con Urea - ODA - bórax era más eficaz que los tratamientos con urea y con bórax-urea. En el campo, el bórax y ODA utilizados solos no tienen efectos significativo sobre la respuesta de la cosecha.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 14 de Diciembre de 1966, se acoge a los beneficios del Artº.51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 - N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Mejoras introducidas en la preparación de fertilizantes nitrogenados mejorados, que son inhibidos contra la rápida volatilización de amoníaco desde los mismos caracterizadas porque dichos fertilizantes comprenden una cantidad principal de urea, un inhibidor de ureasa y una sustancia hidrófoba para reducir la rápida

30



volatilización de amoníaco desde dicho fertilizante.

2.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que dicho inhibidor de ureasa es bórax.

5 3.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que dicha sustancia hidrófoba es octadecilamina.

10 4.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que dicho inhibidor de ureasa y dicha sustancia hidrófoba son aplicadas por recubrimiento sobre un gránulo de urea.

5 5.- Las mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, en las que dicho inhibidor de ureasa y dicho compuesto químico hidrófobo son retenidos por dicha urea y dispersados en la misma.

15 6.- Mejoras introducidas en la preparación de gránulos fertilizantes nitrogenados mejorados de acuerdo con la reivindicación 1, cuyos gránulos comprenden urea, de 0,5 a 10% en peso de bórax, y 0,1 a 2% en peso de octadecilamina, basado sobre el peso de la urea, estando distribuidos dicho bórax y dicha octadecilamina de manera uniforme por dicho gránulo.

20

7.- Mejoras introducidas en la preparación de fertilizantes nitrogenados.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

10 MAY 1960

Alberto de Elzabur
Por Poder

339438