



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 164 012**

⑫ Número de solicitud: 200000569

⑬ Int. Cl.⁷: C05D 3/02

C09K 17/06

C05G 3/04

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **09.03.2000**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2002**

Fecha de concesión: **22.04.2003**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.2003**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.2003

⑲ Titular/es: **COMERCIAL DISTRIBUIDORA
DE AGROCORRECTORES, S.L. (CODIAGRO)**
Polígono Industrial El Serrallo n° 38
12100 Grao, Castellón, ES

⑳ Inventor/es: **Brexoli Buixadé, José;**
Flors Herrero, Víctor y
Pareja Lázaro, José María

㉑ Agente: **Ungría López, Javier**

㉒ Título: **Procedimiento para la fabricación de una fuente de calcio agrícola dispersable en agua.**

㉓ Resumen:
Procedimiento para la fabricación de una fuente de calcio agrícola dispersable en agua.
Comprende la modificación del comportamiento químico y físico de una materia prima seleccionada entre óxido de calcio e hidróxido de calcio o sus mezclas para obtener una fuente de calcio agrícola dispersable en agua, estable en el suelo, de solubilización progresiva y manejable mediante equipos de fertirrigación y pulverización.
Aplicación en la industria Agrícola.

ES 2 164 012 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

DESCRIPCION

Procedimiento para la fabricación de una fuente de calcio agrícola dispersable en agua.

Campo técnico de la Invención

El campo técnico que encuadra el presente procedimiento, es el de la transformación de una materia prima de calcio de uso muy limitado, en una fuente de calcio versátil, muy manejable y muy útil en Agricultura.

De forma específica, la presente invención propone un tratamiento industrial mediante el cual se hace posible estabilizar química y físicamente fuentes de calcio, como son óxido de hidróxido de calcio, lo que permite su manejo mediante suspensiones estables en agua y su aplicación al suelo a través de instalaciones de fertirrigación y pulverización.

Estado de la técnica anterior a la invención

En nuestros días el desarrollo tecnológico y los conocimientos en Agricultura, han avanzado de forma espectacular.

Esta tecnología y nuevos descubrimientos, nos están revelando muchos de los mecanismos de nutrición de las plantas y las relaciones de éstas con el entorno, en especial con el suelo y con las reservas de nutrientes que aquél guarda o retiene.

Uno de los aspectos de la relación suelo-nutriente-planta, que se ha desvelado como fundamental en la biología de las plantas cultivadas y que además ha derribado viejos mitos y creencias relativos al concepto de "nutrición", ha sido el funcionamiento e importancia agrícola del calcio.

Se ha puesto de manifiesto la importancia del calcio en la bioquímica del vegetal, como elemento químico responsable de la activación y regulación del transporte de sustancias químicas, iones concretos, protones e incluso agua, a través de las paredes o membranas celulares, tanto las citoplasmáticas como las endoplasmáticas. Esto incluye tanto a las células de las raíces, en sus mecanismos de absorción de nutrientes, como a las del resto del vegetal en sus mecanismos de transporte de nutrientes y fotosíntesis.

También se ha clasificado y demostrado la importancia del calcio en el interior de la célula como mensajero secundario de las señales bioquímicas que ponen en marcha muchos de los genes que regulan las funciones de cualquier célula vegetal.

Finalmente se ha comprendido la importancia estructural del calcio como elemento cementante de los tejidos y fibras del vegetal.

Mediante la formación de cadenas poliméricas de pectatos de calcio, se proporciona rigidez y flexibilidad a todo el vegetal además de servir de anclaje de otras sustancias imprescindibles para el desarrollo y crecimiento celular, como son oligoproteínas (*lectinas y extensinas*), así como sustancias específicas de defensa contra ataques externos (*fenoles, fitoalexinas y sus precursores*) y, también, colorantes y cromóforos que dan un color concreto a frutos y hojas.

En sí mismo el calcio ligado a los pectatos, ya representa una barrera natural a los ataques de hongos saprófitos, que ven detenido su ataque ante la acción neutralizadora que ejerce el calcio sobre las enzimas proteolíticas y glucolíticas que aquellos utilizan en su esfuerzo invasor sobre el

vegetal.

Una vez demostrada la importancia del calcio en el vegetal y en los mecanismos de absorción radicular, se plantea como ineludible la presencia del calcio en los programas de nutrición vegetal.

Por otro lado es bien conocida la acción y el trabajo que realiza el calcio en el suelo principalmente en el mantenimiento de la estructura, la permeabilidad al aire, la infiltración del agua y en el control de la retención de otros nutrientes en los coloides del suelo.

Es por todos estos motivos anteriores por lo que hoy en día se ha incrementado el uso de las fuentes tradicionales de calcio (*carbonato de calcio, dolomitas, sulfato de calcio*) y además otras sales más solubles de calcio (*nitrato de calcio y cloruro de calcio*) de forma concreta según el tipo de suelo al que van dirigido.

Sin embargo, se ha generalizado la búsqueda de otras fuentes de calcio que cumplan con el doble requisito de ser un buen nutriente y un buen estructurador de suelo. Las causas de esta nueva búsqueda se debe a la creciente implantación de sistemas de riego localizado que mejoran la rentabilidad de los cultivos y la posibilidad de emplear suelos pobres en reservas e incluso faltos de estructura.

Estos sistemas de riego utilizan solo parcialmente el suelo disponible, pero manejan en contrapartida fuertes concentraciones de nutriente y de agua, lo cual por un lado saliniza y, por otro lado, lava el suelo del cultivo que moja. Esta situación, repetida de forma continua a lo largo de todo el cultivo y de los siguientes cultivos, acaba desestructurando los suelos y agotando las reservas de nutrientes, en especial del calcio soluble o asimilable.

Esto explica que, además de las fuentes tradicionales de calcio, se estén utilizando sales solubles de calcio (*nitrato de calcio y cloruro de calcio*) que representan una comodidad en la dosificación y permiten su manejo en los sistemas de abonado y equipos de fertirrigación y pulverización. Sin embargo por su alta solubilidad y el tipo de anión acompañante su retención en el suelo es pobre y muy altas sus pérdidas por lavado. Por este motivo es preciso la utilización de altas cantidades de estas sales para asistir a la nutrición cálcica del cultivo, pero en absoluto se consiguen correcciones o soluciones en la estructura del suelo o incrementos en su reserva de calcio asimilable o soluble.

El manejo de las fuentes tradicionales de calcio (*carbonato de calcio, dolomitas, sulfato de calcio*) empleadas en los sistemas de riego tradicional, no representan una solución práctica en estos sistemas de fertirrigación y pulverización, por la dificultad de incorporación y por la lentitud en que dichas fuentes son capaces de suministrar calcio asimilable y soluble al suelo y a las plantas. En el mejor de los casos el calcio se libera en no menos de 4-5 años.

Están por otro lado las características del suelo (pH, salinidad) que determinan cual de las fuentes tradicionales se puede o no se debe emplear en cada caso. Las sales solubles poseen en este caso una mayor versatilidad de uso, pero siguen teniendo el inconveniente de su alta solubi-

lidad, de su alto lavado y de la necesidad del empleo de cantidades altas de estas sales, que pueden, en estos suelos, representar un inconveniente añadido en cuanto a salinidad y pH.

Ante esta situación el mercado agrícola busca fuentes de calcio que reunan la doble ventaja de ser una buena fuente de calcio para el suelo y para los cultivos, esto es, una fuente de calcio que no aporte carga salina, que se retenga en el suelo pero que se solubilice con facilidad en los diferentes niveles de pH del suelo, que se comporte como un nutriente de calcio y que además manifieste una acción estructurante de los suelos.

En esta línea, la presente invención proporciona un procedimiento para la modificación de una fuente de calcio como el óxido o el hidróxido de calcio, de un uso muy restringido en agricultura por sus inconvenientes de manejo (*alcalinidad, polvo tóxico, agresividad química a los equipos, riesgos químicos al usuario, pobre solubilidad etc.*) y su conversión en una fuente de calcio con mínimos riesgos de uso (*baja reactividad, excelente dispersión en agua, solubilización controlada entre pH = 1 - 9, fuerte retención en los coloides el suelo y mínimo lavado por las aguas de riego*).

Por lo tanto, la presente invención tiene un gran interés agrícola, porque responde a la demanda de los cultivos intensivos y de las técnicas de fertirrigación y pulverización proporcionando una fuente de calcio que permite ser dispersada en la solución de riego, que se retiene en los coloides del suelo y los modifica, que no se lava en los sucesivos riegos, que se disuelve de forma progresiva en la solución del suelo y mantiene lo más alta posible y constante la tasa de calcio libre en el suelo.

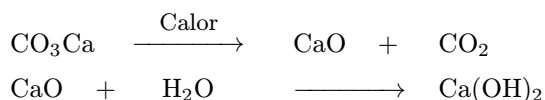
Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como se indica en el título de esta solicitud, se refiere a un procedimiento para la fabricación de una fuente de calcio agrícola, dispersable en agua.

Conforme a lo anterior el presente procedimiento se refiere a las modificaciones físico-químicas a que se somete una fuente de calcio, tal como óxido u hidróxido de calcio, para establecer su textura coloidal y garantizar la estabilidad de sus dispersiones, estabilizar su reactividad química y por lo tanto su manejabilidad en los sistemas de fertirrigación y pulverización.

En el suelo, dicha fuente de calcio debe retenerse en las partículas del suelo, gracias a su textura coloidal, y solubilizarse de forma progresiva en la solución del suelo a lo largo de un tiempo variable según el pH del suelo.

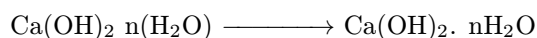
Para este fin se parte indistintamente de óxido de calcio (CaO) o hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) en polvo. Ambos productos son los productos comerciales que proceden de la calcinación de carbonatos de calcio naturales, en hornos a 400 - 600°C. El primer producto que se obtiene de dicha calcinación es el óxido de calcio (CaO) el cual puede sufrir una hidratación dando lugar a (Ca(OH)₂), según las siguientes reacciones.



Por lo tanto es indistinto el uso de óxido de calcio (CaO) o de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) puesto que se revierte de uno a otro de forma inevitable en el proceso de fabricación seguido en el presente procedimiento.

La presentación final de esta fuente de calcio, es la de una pasta "floable" o pasta pseudo hidratada a base de hidróxido de calcio y agua, que manifiesta una alta tendencia a pasar de forma estable al estado coloidal cuando se le añade agua. Esta pasta mantiene su textura y la fluidez precisa para poder dispersarse o desleírse en cualquier cantidad de agua a lo largo del tiempo de forma indefinida, mientras esté al abrigo de evaporaciones o pérdidas del agua inicial.

Esto se consigue mediante la pérdida de la propiedad de fraguado que caracteriza el hidróxido de calcio, lo que lleva a las pastas o morteros de calcio a endurecer y a perder la solubilidad.



Esta pérdida de la propiedad de fraguado se consigue mediante el recubrimiento de cada partícula sólida de hidróxido de calcio con una capa mono molecular de un polielectrolito orgánico que aísla al hidróxido del agua de solvatación que provocaría el fraguado. Los polielectrolitos orgánicos que manifiestan un poder cubriente más alto de las partículas de calcio y una mayor estabilidad química frente a este hidróxido han demostrado ser de la familia de los aceites naturales, en especial, *aceite de castor o aceite de ricino, ambos, con 40 moles de etileno* a una concentración del orden del 1 - 6 % sobre peso seco de hidróxido de calcio, según el grado de finura de dicho hidróxido de calcio.

Estas partículas recubiertas y fuertemente solvatadas se mantienen completamente aisladas unas de otras mediante el empleo de un defloculante acrílico que evita la reunión o agrupamiento en flóculos, favoreciendo la solvatación de dichas micelas y finalmente la colaboración de un dispersante sulfonado que mantiene en suspensión coloidal las partículas, mediante la manifestación de la carga positiva que desarrolla dicho dispersante.

La acción defloculante en el presente procedimiento se consigue con polímeros policarboxílicos a base de *poliacrilato sódico de bajo peso molecular* que invierten la acción normalmente floculante y agregante de los poliacrilatos de peso molecular medio y alto. El mayor efecto defloculante se obtiene a concentraciones del orden 1 - 6 % sobre peso seco de hidróxido de calcio según el grado de finura del hidróxido de calcio.

La capacidad de formar suspensiones coloidales de las partículas de hidróxido de calcio recubiertas y solvatadas no es suficiente para mantener estas micelas en suspensión cuando la dispersión se hace con poco agua (alta concentración de soluto). Esto conllevaría a una baja estabilidad en las dispersiones que se preparan en los equipos aplicadores en fertirrigación y pulverización, con los consiguientes riesgos de aglutinación y formación de posos duros y difícilmente redispersables.

Para evitar esta situación en los puntos de utilización final se añade a la pasta final un dis-

persante coloidal de la familia de los sulfonatos, concretamente *formol-naftalen sulfonato sódico* a una concentración del 6 -12 % sobre peso seco de hidróxido de calcio, según el grado de finura del hidróxido.

Lo que se busca es que las partículas de hidróxido de calcio se solvaten pero que no se hidraten (no fraguado), que esta situación se mantenga a lo largo del tiempo, consumiendo toda el agua presente en la pasta (no-separación de fases) y que se fuerce la formación de una dispersión coloidal de las partículas de hidróxido de calcio solvatado, al añadir grandes cantidades de agua a la pasta.

Esto permitirá mantener la pasta de hidróxido de calcio estable durante mucho tiempo y favorecerá la formación de una dispersión coloidal de las partículas de la pasta, cuando se disperse en el agua de riego. En este estado coloidal el hidróxido de calcio se mantendrá estable en el agua de riego, no formará flóculos con facilidad, atravesará sin dificultades los filtros de las instalaciones y no se depositará en las tuberías de riego.

Sin embargo cuando estos coloides lleguen al suelo y encuentren las partículas o coloides allí presentes, cargados con carga eléctrica negativa se depositarán y fijarán a aquellos, de forma que no puedan ser lavados por los sucesivos riegos. La liberación del hidróxido de calcio que contienen estos coloides es cuestión del pH del suelo y del tamaño de la partícula original.

En todos estos procesos de formación de micelas solvatadas y de coloides en suspensión es fundamental disponer de partículas con el mínimo tamaño posible para que se incremente el número de partículas y la superficie total donde se manifiesten todos los efectos de carga eléctrica, solvatación y repulsión entre partículas y disminuya en contrapartida la separación y deposición por efectos de la gravedad, al disminuir la masa de las partículas.

En resumen, la presente innovación consiste en un procedimiento para fragmentar al máximo las partículas de hidróxido de calcio recubriéndolas con un polielectrolito que las aisle de las capas de agua de solvatación, evitando la natural tendencia a formar agregados mediante un defloculador acrílico y favoreciendo la suspensión coloidal de esta pasta al mezclarse con agua, mediante un dispersante sulfonado.

También la presente innovación incluye como finalidad del procedimiento que la pasta de hidróxido de calcio obtenido sea apta para ser manejada por los equipos de fertirrigación y pulverización como una fuente de calcio agrícola.

Modo de realización del proceso

Para ilustrar esta descripción se propone seguidamente un protocolo de trabajo concreto, que no debe considerarse como limitativo en su alcance, sino meramente ejemplificativo del presente procedimiento.

De todas formas el siguiente protocolo de trabajo sí que refleja cada uno de los pasos concretos que deben seguirse para obtención de la pasta "floable" final.

En una cuba de agitación con tapa de 500 litros de capacidad se mezclan 160 litros de agua

con no menos de 6 kg, de un aceite de castor o de ricino -40 moles etileno, no menos de 5 kg. de poliacrilato sódico de bajo peso molecular y 25 - 30 kg. de fenol-naftalen sulfonato sódico. Se agita vigorosamente mediante agitador mecánico hasta su total disolución, procurando no introducir aire en la mezcla, puesto que la espuma dificultará grandemente la dispersión posterior.

A esta solución de agua más el polielectrolito graso, el defloculante y solvatante acrílico y el dispersante coloidal se añaden lentamente y mediante agitación suave, 300 kg de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial, de una pureza >90% y una finura no menor de 80 - 150 micras. Esta incorporación de sólidos debe hacerse de forma lenta, en no menos de 10 minutos y posteriormente se aplicarán 15 minutos mínimo de agitación vigorosa, a las máximas revoluciones posibles sin que se incorpore aire a la mezcla.

Se recomienda la utilización de sistemas de agitación que utilicen rotores con el máximo par de cizalladura posible y que trabajen a altas revoluciones. La energía mecánica aplicada a esta agitación-dispersión debe rebajar el tamaño de partícula hasta alrededor de 50 micras y recubrir las con el polielectrolito graso, consumiendo en el subsiguiente proceso de solvatación la máxima cantidad posible de agua, para que no se produzcan hidrataciones del hidróxido en la molturación final de la pasta.

La pasta obtenida en el proceso de dispersión posee un tamaño de partícula excesivamente grande para poder esperar un comportamiento realmente coloidal. Por este motivo el paso final del presente procedimiento consiste en una molturación que permita alcanzar grados de finura del orden de 0,5 - 10 micras, con un máximo en la campana de dispersión de partículas del orden de 2 - 5 micras.

En esta molturación acabarán de recubrirse las partículas de hidróxido y se consumirá la máxima cantidad posible del agua presente en la solvatación de las nuevas partículas, con lo que se garantizará la estabilidad de la pasta a lo largo del tiempo (*no fraguado - no disponibilidad de agua para la reacción de hidratación del hidróxido*).

El tipo de molienda que permite alcanzar esta finura, según la experiencia de los inventores, es la molturación mediante molino de bolas en fase húmeda. Existen muchos tamaños de molinos, muchas relaciones de tamaño de bolas tiempo de molturación, etc. que la ingeniería puede recomendar en cada caso concreto.

Según la experiencia de los inventores la mejor molienda posible para alcanzar estos grados de finura, se ha obtenido en molinos que juntan el efecto del impacto de bolas a alta velocidad y el efecto de cizalladura entre bolas-partículas y entre partícula-partícula. Este tipo de molinos precisan cantidades elevadas de energía, sin embargo los tiempos de molienda son cortos (1 - 10 minutos) y las temperaturas que se alcanzan son bajas (20 -30°C).

También se obtienen buenos resultados con los molinos de bolas clásicos que trabajan en fase húmeda y a baja velocidad, con unos tiempos de 5 a 10 horas según el tamaño de las bolas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una fuente de calcio agrícola dispersable en agua, **caracterizado** porque comprende la modificación del comportamiento químico y físico de una materia prima seleccionada entre óxido de calcio e hidróxido de calcio o sus mezclas para obtener una fuente de calcio agrícola dispersable en agua, estable en el suelo, de solubilización progresiva y manejable mediante equipos de fertirrigación y pulverización.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha modificación del comportamiento físico de la materia prima típicamente aglutinante y floculante se lleva a cabo por transformación de dicha materia prima en una suspensión coloidal que no se deposita ni sedimenta en instalaciones de riego, ni dificulta su reparto en equipos de fertirrigación y pulverización.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicha transformación de dicha materia prima en una suspensión coloidal se consigue reduciendo drásticamente el tamaño de partícula inicial hasta valores comprendidos entre 0,5 y 10 micras y empleando un dispersante coloidal de la familia de los sulfonatos.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho dispersante coloidal es formolnaftalén sulfonato sódico y se emplea a concentraciones comprendidas entre 6 y 12 % en base al peso seco de materia prima.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicha reducción drástica del tamaño de partícula se realiza en dos etapas, de las cuales la primera se lleva a cabo en una dispersión mecánica a alta velocidad mediante un agitador y armado con un rotor de cizalladura; y la segunda de las cuales comprende una molturación en molino de bolas y fase húmeda, pudiendo efectuarse dicha molturación bien en un molino de bolas convencional o bien un molino de microbolas de alta velocidad.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha modificación del comportamiento químico de dicha materia prima se lleva a cabo mediante una inertización del ma-

terial al agua y una solvatación posterior de la partícula o micela formada.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dicha inertización se lleva a cabo empleando un polielectrolito orgánico de la familia de los ácidos grasos fuertemente etoxilados, a concentraciones comprendidas entre 1 y 6 % en base al peso seco de dicha materia prima.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque dicho polielectrolito orgánico es aceite de castor o aceite de ricino con 40 moles de polietileno.

9. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dicha solvatación de las partículas inertizadas se efectúa empleando un defloculante o solvante (desagregante).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque dicho defloculante o solvante es poliácido sódico de bajo peso molecular y se emplea a concentraciones comprendidas entre 1 y 6 % en base al peso seco de materia prima.

11. Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en el tratamiento de la materia prima se combinan la dispersión y la molienda con la inertización y solvatación en un solo tratamiento industrial, aprovechando la capacidad filmógena del polielectrolito orgánico y la capacidad solvante o defloculante (desagregante) del poliácido de bajo peso molecular, sin que ambos compuestos se interfieran a causa de la alta carga iónica del medio.

12. Aplicación del producto obtenido por el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 11 anteriores, que es una pasta de calcio "floable" como fuente de calcio agrícola.

13. Aplicación según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicha pasta de calcio es susceptible de utilizarse en equipos de fertirrigación y pulverización.

14. Aplicación según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicha pasta de calcio se utiliza como nutriente de calcio para suelos y cultivos en Agricultura.

15. Aplicación según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicha pasta de calcio se utiliza como estructurante de suelo de cultivo en Agricultura.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 164 012
⑫ N.º solicitud: 200000569
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 09.03.2000
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C05D 3/02, C09K 17/06, C05G 3/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4410350 A (JUDD G.G.) 18.10.1983, columna 1, líneas 39-58; columna 2, líneas 15-65; reivindicación 1.	1
A	GB 736785 A (HENRI LOANDA) 14.09.1955, página 4, líneas 79-95; reivindicaciones 5,8.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
03.12.2001

Examinador
E. Albarrán Gómez

Página
1/1