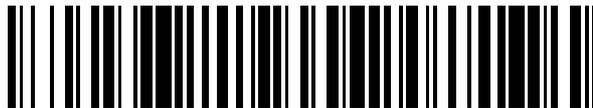


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 493**

21 Número de solicitud: 202230506

51 Int. Cl.:

C05G 5/14 (2010.01)

C05F 5/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

09.06.2022

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.01.2024

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA (100.0%)
Paseo de las Delicias s/n (Pabellón de Brasil)
41013 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**JIMÉNEZ ROSADO, Mercedes;
RUBIO VALLE, José Fernando;
PÉREZ PUYANA, Víctor Manuel;
GUERRERO CONEJO, Antonio y
ROMERO GARCÍA, Alberto**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

54 Título: **Fertilizante de liberación controlada**

57 Resumen:

Fertilizante de liberación controlada.

La presente invención se refiere a un fertilizante de liberación controlada en forma de comprimido, a su método de preparación y a sus usos.

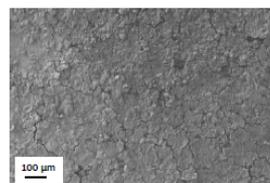


FIGURA 1A

ES 2 957 493 A1

DESCRIPCIÓN

Fertilizante de liberación controlada

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los fertilizantes para agricultura y horticultura. En concreto, se refiere a un fertilizante de liberación controlada en forma de comprimido, a su método de preparación y a su uso.

10

Antecedentes de la invención

La liberación controlada de fertilizantes en los sectores de agricultura y horticultura es muy reciente. Su interés proviene de la necesidad de ser más precisos en la administración de nutrientes para reducir e incluso evitar la gran contaminación que el exceso de fertilizantes está provocando en el subsuelo y las aguas subterráneas, lo que afecta a sectores esenciales como la alimentación y la hidratación. Por lo general, los fertilizantes utilizados son sales que contienen los nutrientes necesarios para las plantas. Estas los necesitan durante todo su ciclo de vida, siendo necesario el aporte de agua para la captación de los nutrientes. No obstante, debido a la alta solubilidad que presentan las sales usadas convencionalmente, la eficiencia de la fertilización es muy baja, ya que la planta capta muy pocos nutrientes con respecto a los que acaban arrastrados hacia el subsuelo y aguas subterráneas. Debido a esta problemática se han estudiado alternativas más naturales: el uso de la labranza de conservación, el evitar el uso de sustancias de origen antropogénico o el realizar ciclos de barbecho. Sin embargo, la versatilidad y ligereza que los fertilizantes generan en los cultivos hacen que estas alternativas no sean competitivas.

La última tendencia en este ámbito es el estudio de sistemas fertilizantes de liberación lenta, que pueden adaptarse a las necesidades de los cultivos y mejorar la eficiencia de asimilación de los mismos. Así, diferentes sistemas plásticos han sido comercializados industrialmente (por ejemplo, Nutricote® de Projar o Multicote® de Haifa). Estos sistemas se basan en realizar recubrimientos plásticos porosos a los fertilizantes para reducir su contacto con el agua, y así, evitar su arrastre hasta el subsuelo. Así, el aporte de agua permite la salida de los fertilizantes de forma más lenta (más prolongada en el tiempo), aumentando la eficiencia de la fertilización. No obstante, estos sistemas presentan problemas debido a la baja biodegradabilidad de los plásticos usados, que permanecen en

35

el suelo dificultando su retirada (necesaria para la no intoxicación del suelo de cultivo), incrementando así el costo del proceso y limitando su uso.

5 Por otro lado, también ha ganado interés en este sector el uso de sistemas dedicados a la retención y liberación controlada de agua, como Creasorb® de Evonic o Luquasorb® de BASF. Estos sistemas están compuestos de plásticos superabsorbentes que son capaces de absorber y retener entre un 800-1000 % de su peso en agua y liberarla controladamente según las necesidades del cultivo, mejorando el ciclo del uso de agua y reduciendo la frecuencia de riego necesaria para los cultivos. Estos sistemas han permitido cultivar en
10 terrenos donde la irrigación es más complicada y cara. No obstante, también presentan problemas de biodegradabilidad, siendo necesaria la retirada del producto una vez usado.

En este sentido, muchas han sido las invenciones creadas con la finalidad de aumentar la biodegradabilidad de estos sistemas para poder mejorar su funcionalidad. Así, se pueden
15 encontrar algunas patentes de sistemas biodegradables para la liberación controlada de micronutrientes (US20190031574) o para la retención y liberación de agua (US08697843, ES2502967), pero ninguno de ellos aún a ambas propiedades. Además, los métodos descritos para la elaboración de estos sistemas son difícilmente industrializables, encareciendo su precio de puesta en el mercado, como son la fermentación, formación de
20 hidrogeles o *sputtering*.

Existe una solución más industrializable gracias a procesos termomecánicos como el moldeo por inyección o la extrusión, con los que se consiguen matrices fertilizantes que presentan ventajas frente a los demás sistemas (Jiménez-Rosado *et al.*, 2021). Estas
25 matrices comprenden un aislado proteico de soja y pueden retener agua y liberarla controladamente junto con la liberación de micronutriente. Sin embargo, el tiempo de liberación controlada es limitado y para su producción se necesita el uso de plastificantes para facilitar la procesabilidad del producto. Esto supone un método de producción más complejo, y un aumento del coste y tiempo de producción.

30 Sorprendentemente, los autores de la presente invención han desarrollado un fertilizante que supera las desventajas y/o problemas de los fertilizantes ya conocidos. En particular, el fertilizante de la invención es muy versátil y con él se puede adecuar la cinética de liberación de nutrientes y agua a un cultivo específico mediante, entre otros, la modulación de su
35 biodegradabilidad y la optimización de la cantidad de nutriente incorporado. Además, dicho fertilizante está en forma de comprimido y se fabrica mediante un proceso fácilmente

escalable industrialmente y que no usa plastificantes, lo que acorta y facilita el proceso y abarata los costes de fabricación, de distribución y del fertilizante en sí.

Objeto de la invención

5

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un fertilizante de liberación controlada que comprende 80-99 % (p/p_t) de un aislado proteico de soja y 1-20% (p/p_t) de un nutriente, donde el fertilizante es un comprimido que tiene una densidad de al menos 0,6 g/cm³ y está libre de plastificante.

10

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar el fertilizante según el primer aspecto de la invención, que comprende las siguientes etapas:

a) Mezclar 80-99% de un aislado proteico de soja con 1-20% de un nutriente, hasta obtener una mezcla homogénea, donde el porcentaje está dado en peso con respecto al peso total de la mezcla; y

15

b) Comprimir la mezcla homogénea obteniendo un comprimido.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un fertilizante obtenible por el método del segundo aspecto de la invención.

20

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del fertilizante de acuerdo con el primer o tercer aspecto de la invención para promover el crecimiento de una planta o cultivo.

25

Otros objetos, características, ventajas y aspectos de la presente solicitud serán evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

30

Figura 1: Fotografías mostrando el aspecto visual (panel superior) y la microestructura obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (panel inferior) del fertilizante de la invención antes (A) y después (B) de absorber agua.

Descripción de la invención

35

Como se usa en la presente solicitud, las formas en singular “un/uno”, “una” y “el/la” incluyen

sus correspondientes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el significado que un experto en la técnica a la que esta invención pertenece entiende habitualmente.

5

En el contexto de la presente invención, "nutriente" se refiere a micronutrientes y/u oligonutrientes y/o macronutrientes. "Micronutrientes" se refiere a elementos requeridos en cantidades pequeñas o trazas para el crecimiento de las plantas, por ejemplo, zinc, boro, hierro, cobre, molibdeno, cloro, manganeso y cobalto. "Macronutrientes" se refiere a elementos requeridos típicamente en grandes cantidades para el crecimiento de las plantas, por ejemplo, nitrógeno, fósforo, potasio, carbono, oxígeno e hidrógeno. "Oligoelemento" se refiere a elementos requeridos en menores cantidades que los macronutrientes, por ejemplo, azufre, fosfato, magnesio y calcio.

10

15 El **primer aspecto** de la invención se refiere a un fertilizante de liberación controlada que comprende 80-99 % (p/p_t) de un aislado proteico de soja (SPI de aquí en adelante) y 1-20% (p/p_t) de un nutriente, donde el fertilizante es un comprimido que tiene una densidad de al menos 0,6 g/cm³ y está libre de plastificantes.

20 En el contexto de la presente invención los porcentajes están dados en peso respecto al peso total (p/p_t), a no ser que se indique lo contrario. El porcentaje en peso está dado en peso seco. El total de los componentes que comprende o en los que consiste el fertilizante suman 100%.

25 En el contexto de la presente invención liberación controlada es sinónimo de liberación sostenida. Por otro lado, que el comprimido esté libre de plastificantes significa que no tiene ningún plastificante, es decir, que su contenido de plastificante es del 0% p/p.

El fertilizante de la presente invención es un comprimido (está en forma de comprimido), es decir, tiene una forma totalmente distinta a la de los fertilizantes basados en SPI descritos en el estado de la técnica hasta ahora (matrices). Al estar en forma de comprimido, el fertilizante de la invención es fácilmente manejable y distribuible, además, de ser más económico que los fertilizantes ya conocidos, en particular las matrices de SPI. Así, el objeto del primer aspecto de la invención también se refiere como comprimido fertilizante.

35

El tamaño y la forma del comprimido pueden adaptarse a las necesidades del agricultor,

horticultor, la planta o el cultivo en cuestión. En una realización particular, el comprimido tiene un diámetro de 10-20 mm, preferentemente 15 mm, y/o una altura de 3-10 mm, preferentemente 5 mm. Más particularmente, el comprimido tiene una sección circular (por ejemplo, es cilíndrico).

5

El fertilizante de la presente invención tiene una densidad mayor que la de las matrices fertilizantes basadas en SPI conocidas en el estado de la técnica. Esto, ventajosamente, permite retener una mayor cantidad de nutriente y distribuirla más lentamente que los fertilizantes ya conocidos, en particular las matrices.

10

En una realización particular, la densidad del comprimido es de 0,6-0.8 g/cm³. Estas densidades permiten la incorporación de hasta un 20% de nutriente y liberarlo en un tiempo de hasta 60 días en suelo.

15

El fertilizante de la presente invención puede tener concentraciones mayores de nutriente, en particular micronutrientes, que las matrices fertilizantes basadas en SPI conocidas hasta ahora. Así, en una realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante comprende 10-20% (p/p_t) del nutriente, sumando los distintos componentes un 100%. De esta manera, se consigue un mayor aporte de nutriente a las plantas y/o cultivos, lo que es de especial relevancia cuando el nutriente es o comprende un micronutriente.

20

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante comprende 90-99% (p/p_t) de SPI, sumando los distintos componentes del fertilizante un 100%.

25

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante consiste en 80-99% (p/p_t) de SPI y 1-20% (p/p_t) de un nutriente, sumando los distintos componentes del fertilizante 100% (p/p_t). Preferentemente consiste en 10-20% (p/p_t) de nutriente y 80-90% (p/p_t) de SPI, sumando los distintos componentes 100% (p/p_t).

30

Cualquier nutriente puede ser utilizado en la presente invención. Así, en una realización particular el nutriente es o comprende un macronutriente, un oligonutriente y/o un micronutriente. Preferentemente, el nutriente es o comprende un micronutriente.

35

En una realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el

micronutriente se selecciona del grupo formado por zinc, boro, hierro, cobre, molibdeno, cloro, manganeso, cobalto y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el micronutriente es zinc. Todos estos micronutrientes requieren un control muy preciso de su aporte a los cultivos, ya que tanto el exceso como la deficiencia pueden tener efectos perjudiciales para los cultivos. Ventajosamente, dicho control se consigue de una forma precisa y sencilla con el fertilizante de la presente invención.

El nutriente se puede aportar como parte de un compuesto orgánico o inorgánico. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el nutriente es un compuesto orgánico o inorgánico. Más particularmente, el nutriente es un sulfato, un quelato con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), un quelato con ácido N, N'-etilendiamino-bisacético (EDDHA), o una combinación de los mismos. Preferentemente un sulfato de un micronutriente, un quelato de micronutriente con EDTA, o quelato de micronutriente con EDDHA, o una combinación de los mismos.

Ejemplos de sulfatos son sulfato monohidratado, sulfato pentahidratado, sulfato heptahidratado y sulfato anhidro. Así, por ejemplo, cuando el micronutriente es zinc, el nutriente se selecciona de sulfato de zinc monohidratado, sulfato de zinc pentahidratado, sulfato de zinc heptahidratado, sulfato de zinc anhidro, y combinaciones de los mismos. Igualmente, en el caso del zinc, el compuesto orgánico que lo comprende puede ser, por ejemplo, quelato de zinc con EDTA o quelato de zinc con EDDHA. Estos mismos ejemplos aplican a los demás micronutrientes: boro, hierro, cobre, molibdeno, cloro, manganeso, cobalto y combinaciones de los mismos. Al proporcionar los micronutrientes en forma de estos compuestos orgánicos e inorgánicos, se aportan, además de los micronutrientes, macronutrientes y/u oligonutrientes, favoreciendo más aún el crecimiento de las plantas. Además, el componente proteico, SPI, está compuesto en su mayoría por nitrógeno (entre un 70 y un 90 % en peso), un nutriente primario que también puede ser captado por los cultivos durante la biodegradación del fertilizante.

Ventajosamente, los fertilizantes de la presente invención tienen una larga liberación controlada de nutriente, en particular micronutrientes, en el suelo, llegando incluso a los 60 días (Ejemplo 2), tiempo muy superior a las matrices de SPI ya conocidas en el estado de la técnica que a lo sumo llegan a 40 días. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante de la invención tiene un tiempo de liberación del nutriente en el suelo de hasta 60 días. Más particularmente, tiene un tiempo de liberación de 5 a 60 días y preferentemente de 42 a 60 días. En una realización

preferente de la invención, la liberación en el suelo se mide con el método descrito en el Ejemplo 2.2. En particular, los comprimidos se entierran en suelos deficientes de nutriente (nutriente en una concentración inferior a la necesaria por el cultivo en cuestión, la cual es conocida por el experto en la materia) en tubos de vidrio, más particularmente de una altura
5 de 40 cm y un diámetro de 2 cm. Estos tubos se irrigan con agua, más particularmente con 20 mL de agua, cada 24 h, simulando un riego hortícola intensivo de 20 L agua/m² de suelo. La conductividad de los lixiviados obtenidos de estos riegos se mide con un EC-metro BASIC 30 (Crison, España) hasta la ausencia total de sales en los lixiviado. El tiempo máximo de liberación se estima cuando no se presenten sales en los lixiviados tras 3 días
10 seguidos de estudio.

La liberación controlada también ocurre en agua donde se puede conseguir una liberación controlada de hasta 10 horas (Ejemplo 2). Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante de la invención tiene un tiempo de
15 liberación del nutriente, en particular del micronutriente, en agua de hasta 10 horas. Más particularmente, el tiempo de liberación de micronutriente en agua es de 3 a 10 horas.

De manera interesante, cabe destacar que este perfil de liberación en agua es totalmente distinto al de las matrices de SPI ya conocidas. La liberación es más sostenida en el tiempo
20 y se libera el nutriente de una manera más gradual (Ejemplo 5). Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante de la presente invención se caracteriza porque libera:

- hasta el 35% del nutriente en 1 h (es decir, en la primera hora), preferentemente libera del 20-35%; y/o
- 25 - hasta el 50% del nutriente en 2 h (es decir, en las primeras dos horas), preferentemente libera del 40-50%; y/o
- hasta el 60% del nutriente en 3 h (es decir, en las primeras tres horas), preferentemente libera del 52-60%; y/o
- hasta el 75% del nutriente en 5 h (es decir, en las primeras cinco horas), preferentemente
30 libera del 65-75%; y/o
- hasta el 100% del nutriente en 9-10 h (es decir, en las primeras 9-10 horas), preferentemente libera del 85-100%.

En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones de los dos últimos
35 párrafos, la liberación en agua se mide con el método descrito en el Ejemplo 2.1, en particular la conductividad se mide cada 5 minutos con un equipo EC-metro Basic 30

(España). La medida se toma por estabilidad. Más particularmente, se hacen al menos tres repeticiones de cada ensayo.

5 En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el % de nutriente liberado es el % de micronutriente liberado.

10 El fertilizante, además de liberar de manera controlada el nutriente, es capaz de absorber agua sin perder su estructura (ver Figura 1), que después puede ir liberando de manera controlada. Esto supone una gran ventaja ya que mejora el ciclo de uso del agua y disminuye la necesidad de riego de la planta o cultivo. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el comprimido fertilizante de la invención tiene una capacidad de absorción de agua de al menos 120% p/p_t (Ejemplo 3). Más particularmente, tiene una capacidad de absorción de agua de 120%-140% p/p_t. Esto permite reducciones del riego de hasta un 45%, en particular del 20-45%.

15 Ventajosamente, el fertilizante de la presente invención tiene una alta biodegradabilidad (se degrada completamente en 20-60 días) no siendo necesaria su retirada (Ejemplo 4). Además, el componente proteico, SPI, está compuesto en su mayoría por nitrógeno (entre un 70 y un 90 % en peso), un nutriente primario que también puede ser captado por los cultivos durante la biodegradación del comprimido, cerrando el ciclo de vida del producto sin ningún residuo, apoyando así una economía circular. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el comprimido fertilizante se degrada completamente en el suelo en 20-60 días, preferentemente en 42-60 días. En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, dicha degradación se mide con el método descrito en el Ejemplo 4, en particular mediante observación visual, más particularmente cada 3 días, tras desenterrar los comprimidos que están sometidos a un medio de compostaje con una saturación en agua del 80% (2:1 tierras de cultivo: compost, la misma proporción de materiales inertes/orgánicos especificada por ISO 20200 ("ISO 20200:2004. *Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test,*" 2004). El tiempo de degradación se estableció como el tiempo tras el cual ninguna parte del comprimido (> 1 mm) pudo ser desenterrada.

35 Teniendo en cuenta todo lo anterior, el fertilizante de la presente invención es capaz de retener agua y liberarla controladamente junto con la liberación del nutriente durante un largo tiempo y de manera gradual, y es altamente biodegradable. Además, es capaz de

incorporar más cantidad de nutriente, en particular micronutriente, que las matrices ya conocidas. El poder liberar los nutrientes, en particular los micronutrientes, de forma controlada permite controlar la cantidad suministrada evitando un defecto o exceso de los mismos que pueda provocar problemas en el rendimiento y cultivo final. Además, el fertilizante de la presente invención es muy versátil y se puede adecuar la cinética de liberación de nutrientes y/o agua a un cultivo específico mediante, entre otros, la modulación de su biodegradabilidad y la optimización de la cantidad de nutriente incorporado. Asimismo, al ser un comprimido, es un producto de fácil manipulación y distribución tanto hasta el lugar de aplicación como por dicho lugar (por ejemplo, terreno de cultivo), y tiene un menor coste.

10

Como se ha indicado anteriormente, los autores de la presente invención han desarrollado una técnica sencilla e industrializable para la elaboración de fertilizantes de liberación controlada en forma de comprimidos, que además no requiere de la utilización de plastificantes, haciéndolos más competitivos, menos contaminantes y más respetuosos con el ambiente que los fertilizantes convencionales. En particular, dicha técnica se basa en la compactación de polvos. Así, el **segundo aspecto** de la invención se refiere a un método para preparar un fertilizante según una cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención, que comprende las siguientes etapas:

15

a) Mezclar 80-99% en peso de un SPI con 1-20% en peso de un nutriente, hasta obtener una mezcla homogénea, donde los porcentajes están dados en peso con respecto al peso total de la mezcla; y

20

b) Comprimir la mezcla homogénea obteniendo un comprimido.

El SPI y el nutriente se aportan en forma de polvo.

25

Así, el método de la invención consiste en la compactación de una mezcla de polvos. De este modo, los granos que componen el polvo se deforman plásticamente, creando una tensión superficial que los mantiene unidos en forma de pastilla o comprimido.

30

Además, tal y como se muestra en el Ejemplo 2, se puede utilizar un tratamiento térmico de los comprimidos tras la compactación para reforzar las propiedades mecánicas de los comprimidos y modular o retardar la liberación del nutriente. Igualmente, se puede variar la presión de compresión modificando también las propiedades de liberación del nutriente.

35

Por ello, en una realización particular, el método de la invención comprende una etapa adicional c) en la que el comprimido obtenido en la etapa b) se somete a un tratamiento

térmico. Más particularmente, el tratamiento térmico se realiza a 30°C-80°C y preferentemente a 50°C-60°C. La duración del tratamiento térmico es fácilmente determinable por el experto en la materia, particularmente, puede variar de 1 a 24 horas, siendo preferentemente de 4 o 24 horas.

5

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la compresión de la etapa b) se lleva a cabo de manera uniaxial, es decir, mediante el uso de un sistema de presión uniaxial.

10 En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la compresión de la etapa b) se lleva a cabo a una presión de 200 MPa a 900 MPa, más preferentemente de 300 MPa a 800 MPa. Ventajosamente, estas presiones permiten modular las características particulares de liberación del comprimido, por ejemplo, el tiempo máximo de liberación controlada (ver Ejemplo 2). El tiempo de la compresión es fácilmente
15 determinable por el experto en la materia, por ejemplo, puede ser de al menos 30 segundos, preferentemente al menos 1 minuto y más preferentemente, de 1 minuto a 5 minutos.

Sorprendentemente, el método de la presente invención no requiere del uso de plastificantes, ni es necesario el moldeo por inyección o extrusión, etapas que eran
20 esenciales en los métodos conocidos en el estado de la técnica. Así, además de reducir el uso de plastificantes, se reduce tanto el coste de obtención del fertilizante como el de manejo, distribución y aplicación del mismo. Por ello, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el método no comprende ninguna etapa de adición de plastificante, eliminación de plastificante, moldeo por inyección o extrusión. Más
25 particularmente, el método de la invención consiste en las etapas a) y b), y opcionalmente c).

Como se ha explicado anteriormente, dependiendo de las condiciones utilizadas en el método de la invención, se consigue personalizar las características de liberación de
30 nutriente del comprimido, pudiendo hacerlo así más específico para las necesidades particulares de cada planta o cultivo. Además, como se ha explicado en el primer aspecto de la invención, el comprimido es capaz de captar agua y después liberarla de manera sostenida. La liberación de nutrientes, y opcionalmente agua, puede ser personalizada según las condiciones utilizadas en el método de preparación del comprimido (por ejemplo,
35 presión, tratamiento térmico) (ver Ejemplos 2 y 3). Así, ventajosamente, con la presente invención se pueden personalizar las características de liberación controlada de nutriente

y/o agua según las necesidades particulares de cada planta o cultivo.

Las realizaciones particulares y preferentes definidas en el primer aspecto de la invención son aplicables al segundo aspecto de la invención (por ejemplo, composición cuantitativa,
5 nutrientes, etc.).

Como se ha indicado anteriormente, según las condiciones del método de la invención, entre otras la compresión y el tratamiento térmico, se pueden modular las características del comprimido fertilizante obtenido por dicho método (por ejemplo, las características de liberación sostenida). Así, el **tercer aspecto** de la invención se refiere a un fertilizante, en particular un fertilizante de liberación controlada, caracterizado por que es obtenible por el método según una cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto de la invención. Puesto que el fertilizante obtenible por el método de la invención es un comprimido, el objeto del tercer aspecto de la invención también se refiere a un comprimido fertilizante obtenible
10 por el método según una cualquiera de las realizaciones del segundo aspecto de la invención.
15

Las realizaciones particulares y preferentes definidas en el primer aspecto de la invención, y sus ventajas, son aplicables al tercer aspecto de la invención (por ejemplo, composición cuantitativa, nutrientes, etc.). En particular, el fertilizante o comprimido fertilizante del tercer aspecto de la invención tiene una densidad de al menos $0,6 \text{ g/cm}^3$, preferentemente $0,6\text{-}0,8 \text{ g/cm}^3$.
20

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante o comprimido fertilizante del tercer aspecto de la invención tiene un tiempo de liberación del nutriente en el suelo de hasta 60 días, más particularmente, de 5 a 60 días y preferentemente de 42 a 60 días (Ejemplo 2).
25

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el fertilizante o comprimido fertilizante del tercer aspecto de la invención tiene un tiempo de liberación del nutriente en el agua de hasta 10 horas, más particularmente, de 3 a 10 horas (Ejemplo 2).
30

En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el comprimido del tercer aspecto de la invención tiene una capacidad de absorción de agua de al menos $120\% \text{ p/p}_t$, más particularmente, de $120\%\text{-}140\% \text{ p/p}_t$ (ver Ejemplo 3). Esto permite
35

reducciones del riego de hasta un 45%, en particular del 20-45%.

Asimismo, el fertilizante o comprimido fertilizante del tercer aspecto de la invención es un comprimido con una alta biodegradabilidad, degradándose completamente en 20-60 días, en particular 42-60 días (Ejemplo 4).

Por último, tanto el fertilizante del primer aspecto de la invención como el del tercer aspecto de la invención se pueden utilizar para la liberación controlada de nutrientes o de nutrientes y agua, y se puede utilizar como fertilizantes o aditivos para compost y/o suelo para plantas ornamentales y/o para plantas de producción agrícola. De esta manera, el fertilizante es útil para promover el crecimiento de dichas plantas. Por ello, el **cuarto aspecto** de la invención se refiere al uso de un fertilizante según una cualquiera de las realizaciones del primer o tercer aspecto de la invención para promover el crecimiento de una planta y/o un cultivo. Además, se refiere al uso del fertilizante como aditivo para compost y/o tierra para plantas ornamentales y/o para plantas de producción agrícola u hortícolas.

El cuarto aspecto de la invención se refiere también a un método para promover o mejorar el crecimiento de una planta o un cultivo que comprende la adición o aplicación del fertilizante de una cualquiera de las realizaciones del primer o tercer aspecto de la invención a dicha planta o cultivo.

La cantidad de fertilizante a utilizar o añadir es fácilmente determinable por el experto en la materia según las necesidades de la planta o cultivo en cuestión.

En cualquiera de las realizaciones del cuarto aspecto de la invención, el cultivo puede ser un cultivo agrícola u hortícola, y la planta una planta ornamental.

En cualquiera de las realizaciones del cuarto aspecto de la invención, el fertilizante del primero o tercer aspecto de la invención se añade o aplica al medio en el que dicha planta o cultivo está creciendo o se espera que crezca. Dicho medio puede ser, por ejemplo, compost, tierra, terreno o suelo.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos tienen únicamente carácter ilustrativo de esta invención, y no deben ser interpretados en sentido limitativo de la misma.

Ejemplo 1. Preparación del fertilizante

Se utilizó un SPI como matriz de los comprimidos fertilizantes. Esta proteína es un subproducto de la producción industrial de aceite de soja. Su composición es principalmente proteica (91 % en peso), con algo de humedad (máx. 5 % en peso) y otros componentes minoritarios (máx. 5 % en peso). El SPI fue suministrado por Protein Technologies International (SUPRO 500E, Bélgica).

Se seleccionó el zinc como micronutriente a incorporar debido a su gran influencia en el cultivo. Cantidades bajas de zinc pueden causar pérdidas de rendimiento de hasta el 60%, mientras que un exceso de éste puede provocar la intoxicación del cultivo. El zinc se incorporó introduciendo una sal, concretamente sulfato de zinc monohidratado ($ZnSO_4 \cdot H_2O$), proporcionada por Panreac Química S.A. (España).

El método de preparación de los comprimidos fertilizantes a base de SPI consistió en dos etapas. En primer lugar, se mezclaron manualmente SPI y $ZnSO_4 \cdot H_2O$ en una proporción de 9:1. Las materias primas homogeneizadas se compactaron posteriormente mediante un sistema de compresión uniaxial a escala de laboratorio (Pilot, Costa Rica). Para ello, se aplicó una presión de 333 MPa, 416 MPa o 776 MPa durante 1 minuto, obteniendo comprimidos cilíndricos de 15 mm de diámetro y 5 mm de altura. Adicionalmente, los comprimidos obtenidos no fueron sometidos a ningún tratamiento térmico (0h de tratamiento térmico) o fueron sometidos a un tratamiento térmico (HT) a 50 °C durante 4 o 24 h.

Ejemplo 2. Estudio de liberación de zinc

25

2.1. Liberación en agua

El objetivo de los comprimidos de la presente invención es la liberación controlada de un micronutriente, en este ejemplo zinc. Essawy *et al.*, 2016, propusieron un método para evaluar rápidamente esta liberación. Para ello, los comprimidos se sumergieron en 300 mL de agua destilada, donde se libera lentamente el zinc. Para evaluar la liberación producida, se midió la conductividad del medio a lo largo del tiempo, que variará al aumentar la concentración de sal en el agua de inmersión. La liberación terminará cuando la conductividad se mantenga constante durante más de 1 h, lo que permite medir el tiempo máximo de liberación de los diferentes sistemas. La conductividad se midió cada 5 minutos con un equipo EC-metro BASIC 30 (Crison, España) perfectamente calibrado. La medida se

tomó por estabilidad. Se hicieron al menos tres repeticiones de cada ensayo.

2.2. Liberación en el suelo

5 El análisis de la liberación de micronutriente, en este caso zinc, en suelo se realizó enterrando comprimidos en suelos deficientes en zinc (concentración en zinc menor a 15 ppm) en tubos de vidrio de una altura de 40 cm y un diámetro de 2 cm (Jiménez-Rosado *et al.*, 2021). Estos tubos se irrigaron con 20 mL de agua cada 24 h, simulando un riego hortícola intensivo de 20 L agua/m² de suelo. La conductividad de los lixiviados obtenidos de
10 estos riegos se midió con un EC-metro BASIC 30 (Crison, España) hasta la ausencia total de sales en los lixiviados. Se realizó un blanco donde no se incorporaron comprimidos en el suelo, con el fin de contrarrestar la presencia de otras sales en el suelo además de las de los comprimidos. El tiempo máximo de liberación se consideró cuando la conductividad permaneció constante e igual al blanco durante 3 días seguidos. Además, se controlaron
15 puntos intermedios y finales de liberación mediante espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) con un ICP SpectroBlue TI (Spectro, Alemania).

Las conductividades se analizaron como acumulativas. El último valor de conductividad se considera como el 100% de liberación del micronutriente. El porcentaje de liberación (%) se
20 calculó multiplicando por 100 el cociente entre la conductividad en un tiempo dado y la conductividad final.

2.3. Resultados

25 Los resultados de los estudios de liberación de los comprimidos preparados en el Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 1.

30

35

Tabla 1. Resultados del tiempo máximo de liberación en agua y suelo

Tiempo HT	Presión (MPa)	Tiempo de liberación máximo en agua (minutos)	Tiempo de liberación máximo en suelo (días)
0 h	333	540 ^I	45 ^a
	416	540 ^{II}	45 ^a
	776	600 ^{III}	60 ^c
4 h	333	570 ^I	50 ^a
	416	600 ^{III}	60 ^c
	776	570 ^I	50 ^a
24 h	333	600 ^{III}	60 ^a
	416	600 ^{III}	60 ^c
	776	600 ^{III}	60 ^c

Los diferentes superíndices indican diferencias significativas obtenidas con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$) tras aplicar un test de Tukey.

5 Como se puede ver en la Tabla 1, la aplicación del tratamiento térmico y/o las distintas presiones permite modular las características particulares de liberación del comprimido. En particular, fortalece la estructura del comprimido, lo que mejora sus propiedades mecánicas y retarda la liberación de zinc. Esto permite generar comprimidos personalizables para cada cultivo, por ejemplo, en base al tiempo de crecimiento específico de cada cultivo. Por ello, la
10 presente invención proporciona un comprimido fertilizante versátil, porque con pequeñas modificaciones en los parámetros de producción se puede optimizar, entre otros, el tiempo de liberación máximo.

Además, como se muestra en la Tabla 2 (para el comprimido del Ejemplo 1 preparado con una presión de 333 MPa), también es regulable el perfil de liberación a lo largo del tiempo, lo que ventajosamente permite personalizar la cantidad de micronutriente liberado en cada momento. El perfil de liberación se adapta a la necesidad de nutrientes por los cultivos. Así, la liberación es más rápida al principio (primeros 60 minutos), cuando las plantas necesitan una mayor cantidad de nutrientes para su crecimiento; reduciendo su velocidad hasta la
20 liberación completa del micronutriente, cuando la planta necesita menos nutrientes para mantenerse y formar sus frutos. Este perfil es además fácilmente regulable a través del cambio de la presión o la inclusión de un tratamiento térmico durante el procesado de los comprimidos. Esta cualidad hace a los comprimidos de la presente invención más competentes e industrializables que las matrices del estado de la técnica, por ejemplo, las divulgadas en Jiménez-Rosado *et al.*, 2021. Además, los comprimidos de la presente
25

invención permiten una liberación más prolongada en el tiempo, ampliando el rango de cultivos a los que se podrían aplicar.

Tabla 2. Liberación de micronutriente en agua (%)

Tiempo (min)	0 h HT	4 h HT	24 h HT
0	0	0	0
10	15	15	15
30	17	21	26
60	25	31	34
90	34	36	42
120	43	46	44
150	51	48	46
180	59	53	52
210	60	57	53
240	65	63	59
270	69	67	62
300	71	71	65
330	75	78	69
360	79	79	76
400	82	86	79
450	91	89	82
480	98	91	86
510	99	94	90
540	100	98	92
570		100	94
600			100

5

Ejemplo 3. Capacidad de absorción de agua

Uno de los valores añadidos de los comprimidos de la presente invención es su capacidad de captación de agua. La capacidad de retener el agua y liberarla de forma controlada permite utilizar los comprimidos de la presente invención como fuente de agua. Esta cualidad es muy útil en tierras de cultivo con difícil acceso al agua, ya que reduce la cantidad de agua de riego necesaria para la producción. Para medir esta propiedad, se llevó a cabo el método descrito en Jiménez-Rosado *et al.*, 2021. En particular, cada pastilla se sumergió en 300 mL de agua destilada durante 24 h, siguiendo la norma ASTM D570-98. Así, la capacidad de absorción de agua (WUC) se calculó mediante la ecuación 2:

$$WUC (\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (2)$$

donde m_2 es el peso del sistema tras la inmersión en agua y m_1 es el peso del sistema tras la inmersión en agua y el secado por liofilización.

Se caracterizó la capacidad de absorción de agua en los comprimidos del Ejemplo 1 preparados aplicando una presión de 416 MPa sin tratamiento térmico (0 h HT) y con tratamiento térmico de 4h (4 h HT) y 24 h (24 h HT). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

5

Tabla 3. Resultados de absorción de agua

	Capacidad de absorción de agua (%)	
	Promedio	Desviación estándar
0 h HT	131	1
4 h HT	131	1
24 h HT	129	2

Como se puede ver en esta tabla, los comprimidos de la presente invención tienen una capacidad de absorción de agua mayor del 120% (en peso respecto al peso del comprimido seco). Esto permite reducciones del riego superiores al 20%, lo que en terrenos de difícil acceso supone una enorme ventaja.

10

Ejemplo 4. Biodegradabilidad

La biodegradabilidad se midió enterrando los comprimidos fertilizantes de la presente invención a temperatura ambiente en un medio de compostaje con una saturación en agua del 80% (2:1 tierras de cultivo: compost, la misma proporción de materiales inertes/orgánicos especificada por ISO 20200 ("ISO 20200:2004. *Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test,*" 2004). El ensayo se realizó con todos los comprimidos preparados en el Ejemplo 1. Los comprimidos se desenterraron para ser evaluados visualmente en diferentes días, tomándose fotografías de todos ellos (datos no mostrados). El ensayo finalizó cuando ninguna parte del comprimido (> 1 mm) pudo ser desenterrada, en ese momento se estableció el tiempo total de biodegradación. El tiempo de biodegradación fue de 42 a 60 días.

25

Ejemplo 5. Ensayo comparativo

Por último, se realizó un ensayo comparativo del perfil de liberación de zinc en agua entre la matriz de SPI descrita en Jiménez-Rosado *et al.*, 2021, y nombrada como matriz E, cuyo proceso comprende una eliminación del plastificante con etanol (matriz con mejores propiedades obtenidas hasta la fecha), y los comprimidos de la presente invención. En la

30

Tabla 4 se muestran los resultados comparativos del comprimido del Ejemplo 1 preparado con una presión de 333 MPa y 24 h de tratamiento térmico.

Tabla 4. Ensayo comparativo de liberación en agua

Tiempo (h)	Liberación matriz de inyección (%)	Liberación comprimidos (%)
1	70	34
2	85	44
3	100	52
5	-	65
10	-	100

5

Como se muestra en esta tabla, el tiempo máximo de liberación de zinc de los comprimidos de la presente invención es más de tres veces mayor que el de las matrices SPI. Además, la cantidad de micronutriente liberado en un mismo tiempo es también diferente. El perfil de liberación de los comprimidos de la invención permite una liberación más gradual, uniforme y duradera, lo que en el caso de los micronutrientes es esencial para garantizar la mejora del crecimiento de la planta o cultivo.

10

REFERENCIAS

15

Jiménez-Rosado *et al.*, 2021, Controlled Release of Zinc from Soy Protein-Based Matrices to Plants. *Agronomy*, 11(3), 580.

20

Essawy *et al.*, 2016, Superabsorbent hydrogels via graft polymerization of acrylic acid from chitosan-cellulose hybrid and their potential in controlled release of soil nutrients. *International Journal of Biological Macromolecules*, 89, 144-151.

REIVINDICACIONES

1. Fertilizante de liberación controlada caracterizado por que comprende 80-99% en peso de un aislado proteico de soja y 1-20% en peso de un nutriente, donde el fertilizante es un comprimido que tiene una densidad de al menos $0,6 \text{ g/cm}^3$ y está libre de plastificantes, y donde el porcentaje está dado en peso con respecto al peso total del fertilizante (p/p_t).
2. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la densidad es de $0,6-0.8 \text{ g/cm}^3$.
3. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que comprende 10-20% p/p_t de nutriente y el total de los componentes del fertilizante suma 100% p/p_t .
4. Fertilizante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el nutriente comprende un micronutriente.
5. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el micronutriente se selecciona del grupo formado por zinc, boro, hierro, cobre, molibdeno, cloro, manganeso, cobalto y combinaciones de los mismos, preferentemente el micronutriente es zinc.
6. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el nutriente es un sulfato del micronutriente, un quelato del micronutriente con ácido etilendiaminotetraacético, un quelato del micronutriente con ácido N, N'-etilendiaminobisacético o una combinación de los mismos.
7. Fertilizante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tiempo de liberación del nutriente en el suelo es de hasta 60 días.
8. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el tiempo de liberación de micronutriente en el suelo es de 42 a 60 días.
9. Fertilizante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tiempo de liberación de nutriente en agua es de hasta 10 horas.
10. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el tiempo de

liberación de nutriente en agua es de 3 a 10 horas.

11. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado por que libera:

- hasta el 35% del nutriente en 1 h; y/o

5 - hasta el 50% del nutriente en 2 h; y/o

- hasta el 60% del nutriente en 3 h; y/o

- hasta el 75% del nutriente en 5 h; y/o

- hasta el 100% del nutriente en 9-10 h.

10 12. Fertilizante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el fertilizante tiene una capacidad de absorción de agua de al menos 120% p/p_t.

15 13. Fertilizante de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que el fertilizante tiene una capacidad de absorción de agua de 120%-140% p/p_t.

14. Método para preparar un fertilizante de liberación controlada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

20 a) Mezclar 80-99% de un aislado proteico de soja y 1-20% de un nutriente, hasta obtener una mezcla homogénea, donde el porcentaje está dado en peso con respecto al peso total de la mezcla; y

b) Comprimir la mezcla homogénea obteniendo un comprimido.

25 15. Método según la reivindicación 14, caracterizado por que comprende una etapa adicional c) en la que el comprimido obtenido en la etapa b) se somete a un tratamiento térmico.

16. Método según la reivindicación 15, caracterizado por que el tratamiento térmico se realiza a 30°C-80°C.

30 17. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, caracterizado por que la compresión de la etapa b) se lleva a cabo de manera uniaxial.

35 18. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-17, caracterizado por que la compresión de la etapa b) se lleva a cabo a una presión de 200 MPa- 900 MPa.

19. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14-18, caracterizado por que el método no comprende ninguna etapa de adición de plastificante, de eliminación de plastificante, de moldeo por inyección o de extrusión.

5 20. Fertilizante caracterizado por que es obtenible por el método según una cualquiera de las reivindicaciones 14-19.

21. Uso del fertilizante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 y 20, caracterizado por que es para mejorar el crecimiento de una planta o cultivo.

10

22. Método para mejorar el crecimiento de una planta o cultivo caracterizado por que comprende la adición de un fertilizante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 y 20 a dicha planta o cultivo.

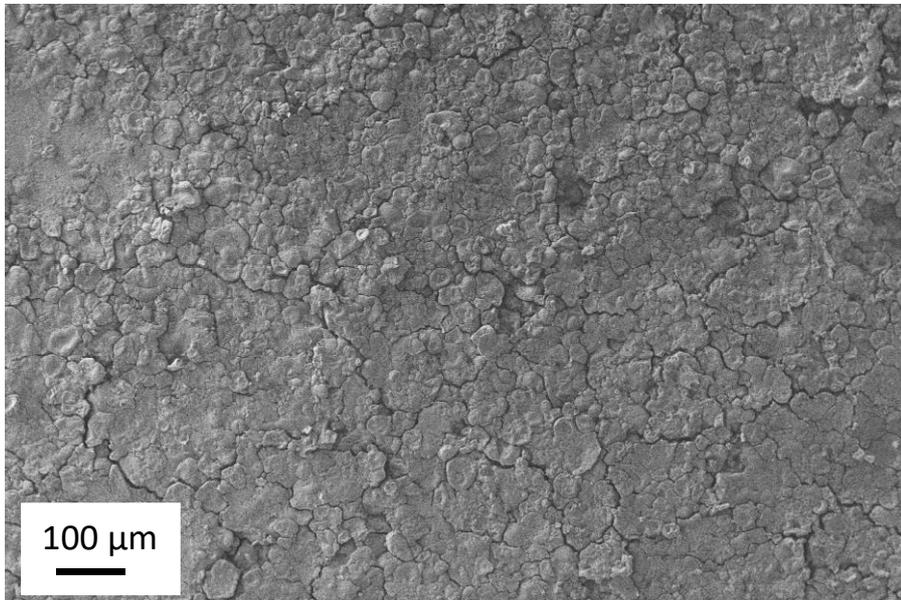


FIGURA 1A

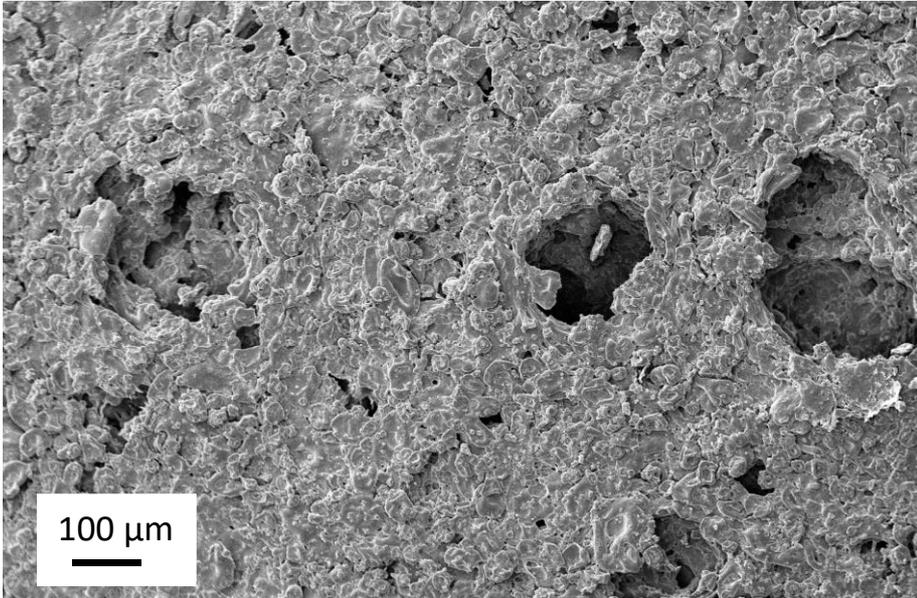


FIGURA 1B



- ②① N.º solicitud: 202230506
②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.06.2022
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2910798 A1 (UNIV SEVILLA) 13/05/2022, todo el documento; en particular, línea 29, página 3 a línea 24, página 8; reivindicaciones.	1-22
A	JIMÉNEZ-ROSADO M et al.: "Controlled Release of Zinc from Soy Protein-Based Matrices to Plants", Agronomy, 2021, Vol. 11, Páginas 1-16, DOI: 10.3390/agronomy11030580, todo el documento; en particular: resumen; último párrafo de la introducción; último párrafo del apartado 2.2. "Matrix Processing" y "Conclusions".	1-22
A	JIMÉNEZ-ROSADO M et al.: "Eco-friendly protein-based materials for a sustainable fertilization in horticulture", Journal of Cleaner Production, 20201105 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Akenji Lewis; Bengtsson Magnus; Tukker Arnold; Bleischwitz Raimund; Lorek Sylvia; Kojima Satoshi; Vergragt Philip; Kuramochi Takeshi; de Leeuw Bas, 05/11/2020, Vol. 286, ISSN 0959-6526, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124948, todo el documento; en particular: párrafos 2º y 3º de la columna derecha en la página 1 y primer párrafo y penúltimo párrafo de la columna izquierda en la página 2.	1-22
A	JIMÉNEZ-ROSADO M et al.: "Processing of biodegradable and multifunctional protein-based polymer materials for the potential controlled release of zinc and water in horticulture", Journal of Applied Polymer Science, 2020, Páginas 1-10, DOI: 10.1002/app.49419, todo el documento; en particular, página 2.	1-22
A	JIMÉNEZ-ROSADO M et al.: "Functional biodegradable protein-based matrices as a potential candidate for micronutrients and water supply", Polymer Engineering & Science Sept. 2020 Wiley USA, 31/08/2020, Vol. 60, Páginas 2285 - 2291, ISSN 0032-3888 (print), DOI:10.1002/pen.25471, todo el documento; en particular: introducción y apartados 2.1 y 2.2.	1-22
A	JIMENEZ-ROSADO M et al.: "Development of soy protein-based matrices containing zinc as micronutrient for horticulture", Industrial Crops and Products 20181001 Elsevier B.V. NLD, 01/10/2018, Vol. 121, Páginas 345 - 351, ISSN 0926-6690 (print), DOI:10.1016/j.indcrop.2018.05.039, todo el documento; en particular: resumen, introducción y conclusiones.	1-22

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 nº:

Fecha de realización del informe
12.04.2023

Examinador
A. Maquedano Herrero

Página
1/3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 202230506

②² Fecha de presentación de la solicitud: 09.06.2022

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	JP 2001146495 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 29/05/2001.	1-22

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 nº:

Fecha de realización del informe
12.04.2023

Examinador
A. Maquedano Herrero

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C05G5/14 (2020.01)

C05F5/00 (2006.01)

C05D9/02 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C05G, C05F, C05D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, TXTE, BIOSIS, EMBASE, INTERNET