

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 998**

51 Int. Cl.:

**C05D 9/02** (2006.01)

**C05G 3/00** (2006.01)

**C05C 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2015 PCT/EP2015/054416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2015 E 15707387 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3114097**

54 Título: **Método para incorporar micronutrientes en la capa exterior de partículas a base de urea**

30 Prioridad:

**03.03.2014 NO 20140272**

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

**05.07.2018**

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)  
P.O. Box 343 Skøyen  
0213 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**LEDOUX, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 674 998 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para incorporar micronutrientes en la capa exterior de partículas a base de urea

### 5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para incorporar micronutrientes en la cubierta exterior de partículas a base de urea, en particular a partículas a base de urea para su uso como fertilizante.

10 La invención se refiere además a un fertilizante particulado a base de urea, que comprende las partículas a base de urea, por ejemplo, pepitas y/o gránulos, que tienen micronutrientes en la cubierta exterior.

### Antecedentes

15 La urea es hoy en día el principal fertilizante nitrogenado utilizado en todo el mundo. La urea que es químicamente pura tiene un contenido de nitrógeno del 46,6 % de N (expresado como N). La urea que habitualmente se encuentra disponible y se usa como fertilizante suele ser muy pura y normalmente tiene un contenido de nitrógeno del 46 % de N. La urea es por tanto el fertilizante con la mayor concentración de nitrógeno, una de las razones de su popularidad.

20 La urea se puede aplicar como tal para la fertilización nitrogenada directa o en combinaciones con otros elementos, como por ejemplo grados de NS en los que se combinan fuentes de nitrógeno y azufre, grados de NP (respectivamente NK) en los que se combinan fuentes de nitrógeno y fosfato (respectivamente potasa), NPK que combina los tres principales nutrientes requeridos por los cultivos, etc.

25 Estos diferentes elementos se pueden combinar con urea como una mezcla física de diferentes productos, o productos que se mezclan/procesan juntos en gránulos homogéneos, por ejemplo, mediante granulación, compactación, etc.

Algunos ejemplos de productos a base de urea:

- 30
- Productos NS tales como UAS que son mezclas de urea y sulfato de amonio, por ejemplo con un contenido de N del 40 % de N,
  - NPK triple 19 expresado en  $N/P_2O_5/K_2O$ , que son combinaciones de urea, DAP (fosfato de di-amonio) y muriato de potasa (MOP),
  - 35 – etc.

La urea y los compuestos a base de urea a menudo se mezclan con otros fertilizantes para ajustar la fórmula y así proporcionar una nutrición equilibrada con los diferentes elementos necesarios para el crecimiento de la planta. Las principales ventajas de la mezcla son, por supuesto, que a partir de una cantidad limitada de productos disponibles, es posible producir virtualmente una cantidad infinita de grados ajustados al requerimiento, de una manera muy flexible.

40

Sin embargo, la mezcla de urea y de compuestos a base de urea a veces es difícil o incluso imposible, debido a la incompatibilidad química de los productos. Se hace referencia a la bien documentada y explícita "Guía para la compatibilidad de los materiales de mezcla de fertilizantes" publicada por la EFMA en junio de 2006.

45

En particular, se sabe que los compuestos de urea y a base de urea utilizados como fertilizantes no se pueden mezclar con nitrato de amonio y un producto a base de nitrato de amonio (CAN, NPK, etc.), así como con superfosfatos (superfosfato sencillo SSP, superfosfato triple TSP, etc.). También se sabe que los compuestos de urea y a base de urea son difíciles de mezclar con el nitrato de calcio.

50

Estas incompatibilidades o limitaciones de mezcla tienen diferentes causas.

Al mezclar productos a base de urea con compuestos a base de nitrato de amonio, la mezcla se mojará rápidamente y absorberá la humedad de la atmósfera circundante, convirtiendo los gránulos que fluyen libremente en un lodo húmedo. Incluso si se evita la absorción de humedad de la atmósfera circundante, la mezcla se volverá húmeda de su propio contenido de agua presente desde el principio. La razón es que la urea y el nitrato de amonio forman una sal doble que es especialmente higroscópica. Tan pronto como la urea y el nitrato de amonio entran en contacto, se forma esta sal doble y comienza a volverse líquida. Al ser más higroscópica que los constituyentes iniciales, atraerá la humedad del resto de la mezcla. La fase líquida formada disolverá los productos en contacto, formando así más sales dobles UAN y potenciará el fenómeno que se propagará aún más.

55

60

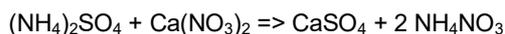
El efecto de incompatibilidad con, por ejemplo, los superfosfatos y el nitrato de calcio es diferente. Muchas sales contienen algo de agua de cristalización, como los superfosfatos y el nitrato de calcio. En presencia de dichas sales, la urea tiene la tendencia general a formar sales dobles, liberando así el agua de cristalización. Por lo tanto, las mezclas de urea y compuestos a base de urea con SSP/TSP y con nitrato de calcio también tendrán la tendencia a

65

volverse fangosos, independientemente de la absorción de humedad del entorno.

Si estos productos son muy secos, entonces tienen la posibilidad de unir parte del agua que se liberaría de la formación de sales dobles con urea, lo que hace que la mezcla aún sea factible. Esta es la razón por la cual en la guía de mezcla de la EFMA antes mencionada, se hace la observación sobre nitrato de calcio y urea: la compatibilidad es limitada, debe evitarse por completo la absorción de humedad, por lo tanto dice: "considere la humedad relativa durante la mezcla".

Es importante hacer notar que mezclar UAS con nitrato de calcio es un problema mucho mayor, debido a la formación de UAN (urea nitrato de amonio) y la posterior formación de fase líquida. De hecho, el sulfato de amonio de la UAS puede reaccionar con nitrato de calcio para formar nitrato de amonio y sulfato de calcio, y el nitrato de amonio forma la sal doble UAN muy higroscópica con urea tal como se ha descrito anteriormente.



En el pasado, se ha desarrollado una técnica que permite combinar urea con, por ejemplo, TSP. Esto se basó en una capa de azufre de uno o ambos componentes. Habitualmente, la urea está recubierta con aproximadamente un 20 % de azufre fundido, con el fin de crear una barrera fuerte que aisle la urea del superfosfato.

Fue posible el enfoque opuesto, es decir, producir TSP recubierto con azufre para hacerlo licuable con urea. Dicho enfoque adolece de importantes inconvenientes, que la presente invención supera. En primer lugar, dicha capa de azufre, si está bien ajustada, crea un efecto de liberación retardada ya que el azufre es insoluble en agua. Significa que un compuesto, ya sea urea o TSP dependiendo de cuál haya sido recubierto con azufre, tendrá algún efecto de liberación retardada que no necesariamente es el objetivo. Por otra parte, la capa de azufre permanecerá durante mucho tiempo en el campo, no teniendo virtualmente ningún efecto positivo para la fertilización. Para obtener un recubrimiento de azufre adecuado, generalmente se debe aplicar un 20 % de azufre. Si es menor, el recubrimiento no es lo suficientemente grueso y será imperfecto, lo que lleva a la degradación a lo largo del tiempo de la mezcla. Este recubrimiento actúa como diluyente del fertilizante sin aportar un valor adicional a la fertilización. Además, el azufre es incompatible con el nitrato de amonio, y por tanto, dicha técnica de recubrimiento con azufre no es aplicable en cualquier caso a las mezclas que contienen nitrato de amonio.

Basado en el mismo principio de un recubrimiento insoluble, se pueden mencionar las posibilidades de mezclar un poco de urea recubierta con polímero con, por ejemplo, nitrato de amonio. Dicho producto de urea recubierto de polímero está disponible, por ejemplo, en el mercado de América del Norte, véase, por ejemplo, recubrimientos como los que se describen en la solicitud de patente internacional WO2012/064730. Se produce para obtener un efecto de liberación lenta del nitrógeno ureico. Gracias a este recubrimiento de liberación lenta, se puede mezclar con la mayoría de los otros productos, pero por naturaleza su nitrógeno se liberará con retraso en comparación con los otros nutrientes. Además, dicho recubrimiento polimérico no tiene en sí mismo un valor fertilizante y diluye en varios puntos porcentuales el contenido de nitrógeno de la urea.

#### Técnica anterior

El documento FR 2 686 861 A (Thüring, 1993) describe un procedimiento de recubrimiento que sustituye el recubrimiento tradicional por el sellado de los fertilizantes particulados mediante una cápsula sólida. Proporciona a los fertilizantes una mejor protección y evita que se apelmace de manera más eficiente que un recubrimiento tradicional. El procedimiento de recubrimiento se lleva a cabo pulverizando los fertilizantes particulados con un primer reactivo en forma de una base mineral sólida, tal como óxido de magnesio, óxido de calcio u óxido de bario, seguido de una solución acuosa de un segundo reactivo, tal como ácido fosfórico, sulfúrico, nítrico o cítrico que reacciona con el primer reactivo para formar una cápsula sólida de una sal metálica. De acuerdo con este documento de patente, se evita el contacto entre el ácido y el gránulo para evitar que el ácido forme una suspensión espesa con el gránulo.

El documento JP 2002-316888 A (Sumitomo Chemical CO Ltd., 2002) describe un método y producto similar en el que un producto granular se recubre primero con un polvo mineral, tal como caolín, talco, tierra de diatomeas, arcilla activada, arena de silicio, bentonita, zeolita y arcilla de atapulgita, y posteriormente con un líquido elegido entre ácido fosfórico, ácido sulfúrico y ácido nítrico.

El documento US 3.419.379 A (Goodale et al., 1968) muestra un recubrimiento resistente al agua para gránulos de nitrato de amonio ( $NH_4NO_3$ ) en el que los gránulos se recubrieron primero con un ácido fosfórico súper ácido ( $H_3PO_4$ ) u óleum. Los gránulos húmedos luego se pusieron en contacto con materiales básicos tales como  $NH_3$ ,  $MgO$  o  $CaO$  con una relación equimolar. El producto de reacción del ácido con el material básico produjo un recubrimiento alrededor de los gránulos que les impedía apelmazarse y retardaba su disolución al contacto con la tierra húmeda. Dado que se usa una relación equimolar, los materiales básicos se hacen reaccionar con el ácido fuerte para producir una capa salina de sellado, que consiste, por ejemplo, en sulfato de calcio, fosfato de calcio, sulfato de magnesio, etc. Ninguno de los recubrimientos descritos comprende micronutrientes.

El documento WO 99/15480 A1 (Norsk Hydro, 1997) se refiere a un método para recubrir fertilizantes particulados como fertilizante complejo de nitrógeno, fósforo y potasio (NPK), fertilizante de nitrógeno y potasio (NK), fertilizante de nitrato de amonio (AN), fertilizante de nitrato de calcio (CN) o urea para reducir formación de polvo y apelmazamiento durante la manipulación y el almacenamiento. No hay referencia a ninguna combinación física. El método comprende aplicar una solución acuosa de un ácido mineral, tal como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido cítrico y una base mineral, tal como óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario, dolomita o una mezcla de dos o más. Dicho tratamiento combinado se realiza solo una vez para formar un recubrimiento que contiene nutrientes de una sal de metal o una mezcla de sales de metal sobre el fertilizante particulado. La relación entre dicho ácido y dicha base aplicada sobre los fertilizantes particulados está entre 1,0 a 1,5 en peso/peso. Dicho proceso no daría como resultado un recubrimiento adecuado para preparar mezclas de fertilizantes.

El documento US 6.030.659 A (Whitehurst BM y col., 2000) describe un método para recubrir partículas de urea con cantidades importantes de material de apatita con el fin de reducir la pérdida de nitrógeno por volatilización, proporcionando también una fuente de fósforo, que comprende humedecer las partículas con agua u otro material acuoso, que contiene preferiblemente una pequeña cantidad de un ácido, para ajustar el pH del material acuoso a 2 o menos. Los ejemplos describen el uso del 75 % (54 % de  $P_2O_5$ ) o 62 % (45 % de  $P_2O_5$ ) de ácido fosfórico. Aunque no se menciona el contenido de agua, dicha composición no es adecuada ya que el agua parece ser necesaria para proporcionar la unión entre el material de apatita y la partícula de urea. Además, el método está dirigido a mezclar grandes cantidades de material de fosfato (apatita) con urea del orden del 30 % en peso o más. No se describe el problema de añadir micronutrientes a la urea.

El documento CH 415 702 A (Düngemittel-Technik AG, Basilea, 1967) describe un método para producir partículas a base de urea, en el que dichas partículas se humedecen usando posteriormente una solución de ácido poliacrílico y una solución de vidrio soluble, después de lo cual las partículas se tratan con ácido sulfúrico concentrado y se recubren con CaO. No se describe la importancia de una baja concentración de agua en el recubrimiento o la partícula a base de urea.

El documento WO 93/10062 A1 (Paszner, 1993) describe un método para encapsular materia particulada aplicando una solución de fosfato líquido para contactar la superficie de las partículas, y después aplicando un material particulado para reaccionar con el fosfato líquido formando una pasta de fosfato húmeda como recubrimiento y curando después la pasta hasta que se solidifica sobre la superficie de la partícula.

El documento US 3 392 007 A (Allied Chemical Corporation, 1968) describe un método para recubrir fertilizantes en el que se aplica una solución acuosa de ácido fosfórico sobre las partículas de fertilizante hasta que se obtiene una capa grisácea y posteriormente se aplica una mezcla de óxido de magnesio y fosfato de amonio para neutralizar el ácido fosfórico y forman capas sucesivas de recubrimiento de fosfato de magnesio y fosfato de amonio sobre las partículas. No se describe el problema de añadir micronutrientes a la urea.

El documento NZ 286 023 A (HI FERT PTY, 1996) describe un método para la producción de fertilizante de urea recubierto con nutrientes mediante la adición de uno o más micronutrientes y/o nutrientes secundarios al fertilizante de urea particulado. La urea particulada se vuelca en un dispositivo de tambor convencional en presencia de agua suficiente para hacer que la superficie de los gránulos sea pegajosa junto con el micronutriente o micronutrientes particulados y/o nutrientes secundarios y/o compuestos químicos añadidos como recubrimiento aditivo para ayudar al recubrimiento y al mecanismo de unión, formando así un recubrimiento que contiene nutrientes que comprende uno o más productos de reacción hidratados en la urea particulada, en ausencia de un aglutinante acuoso o etapa de secado. El proceso de recubrimiento se basa en una reacción química entre el micronutriente y un compuesto químico para el establecimiento de un sistema de recubrimiento tenazmente adherente que lleva micronutrientes y/o nutrientes secundarios.

Estos inconvenientes diferentes, como la liberación retardada o la dilución del contenido de nutrientes sin aportar propiedades fertilizantes, se han superado en la solicitud de patente PCT pendiente de aprobación WO 2014/033160 A, que describe un método para producir urea pasivada o compuestos a base de urea para mezclas de fertilizantes, en el que las partículas de urea se tratan primero con un ácido mineral que reacciona con urea y crea una capa de agarre, y luego se aplica una base sólida en forma de polvo en exceso a las partículas para recubrir la superficie de la partícula acidificada.

Los inventores ahora se han dado cuenta de que este método también es adecuado para incorporar micronutrientes en una cubierta exterior de partículas a base de urea, en particular partículas a base de urea para su uso como fertilizante. Como consecuencia, las partículas a base de urea se combinan mejor con otras partículas y contienen los micronutrientes necesarios para la planta.

Las plantas pueden obtener macronutrientes, micronutrientes o cualquier combinación de los mismos, entre otros, mediante la aplicación de fertilizantes particulados. Los macronutrientes generalmente se dividen en nutrientes primarios (nitrógeno, fósforo y potasio) y nutrientes secundarios (calcio, magnesio y azufre). Los micronutrientes (también denominados oligoelementos) incluyen boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para incorporar dichos micronutrientes en la cubierta

5 exterior de partículas a base de urea. Como extensión del método de acuerdo con la invención, también se pueden incorporar pequeñas cantidades de nutrientes primarios (nitrógeno, fósforo) y nutrientes secundarios (calcio, magnesio y azufre) en la cubierta exterior de partículas a base de urea, por ejemplo Ca, como parte de la colemanita o S como parte del ácido sulfúrico. Sin embargo, el objeto principal de la presente invención es la incorporación de micronutrientes en la cubierta exterior de partículas a base de urea.

En la actualidad, existen diferentes posibilidades para proporcionar fertilizantes particulados con micronutrientes.

10 Una primera posibilidad es añadir micronutrientes al fertilizante durante el proceso de fabricación de las partículas de fertilizante, por ejemplo, antes de que se formen las partículas de fertilizante. La desventaja de esta posibilidad es que algunas reacciones entre los componentes de micronutrientes aplicados y los ácidos u otros materiales presentes pueden volver inutilizable algunos de los micronutrientes. Cuando, por ejemplo, el óxido de zinc (ZnO) entra en contacto con el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), se forma  $Zn_3(PO_4)_2$  insoluble que hace que los micronutrientes queden inutilizables.

15 Una segunda posibilidad es recubrir los micronutrientes de las partículas de fertilizante usando una solución no acuosa de los micronutrientes, por ejemplo, una solución a base de aceite a la que se le aplica óxido de magnesio ( $MgO_2$ ), óxido de zinc (ZnO) y óxido bórico ( $B_2O_3$ ), otra base mineral o cualquier combinación de las mismas. Sin embargo, la adición de aceite al fertilizante particulado da como resultado la dilución del fertilizante. Las partículas de fertilizante además se vuelven pegajosas y tienen una fluidez reducida.

20 Una tercera posibilidad es mezclar físicamente las partículas de fertilizante con partículas específicas de micronutrientes. En ese caso, se obtiene una mezcla que tiene partículas con un tamaño diferente, dando como resultado la segregación de las partículas. Cuando se pulveriza una mezcla de este tipo sobre las partículas, se obtiene una distribución no uniforme de los nutrientes añadidos.

**Objetivo de la invención**

30 Ninguno de los métodos anteriores proporciona resultados satisfactorios. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar un método mejorado para incorporar micronutrientes en la cubierta exterior de un fertilizante a base de urea, resolviendo los problemas antes mencionados.

**Sumario de la invención**

35 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se describe un método para incorporar micronutrientes en una cubierta exterior de partículas a base de urea, comprendiendo el método las etapas de:

- 40 a) aplicar menos del 2 % en peso de un ácido mineral concentrado líquido, con respecto al peso de partículas a base de urea, a partículas a base de urea que tienen un contenido de agua de como máximo el 2 % en peso, en el que el ácido mineral líquido concentrado tiene un contenido de agua de como máximo el 25 % en peso, con respecto al peso de las partículas a base de urea en el que el ácido mineral concentrado reacciona con urea para formar al menos una doble capa de sal en al menos una parte de la superficie exterior de las partículas a base de urea tal que se obtiene una capa de agarre de partículas acidificadas, y posteriormente
- 45 b) aplicar entre el 2 y el 6 % en peso de una base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea, a las partículas a base de urea de la etapa a) para unir las a la capa de agarre de las partículas a base de urea;

50 en el que el ácido mineral o la base mineral sólida son la fuente de cualquiera de los micronutrientes y en los que el ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en una proporción no equimolar entre 0,1 y 1 mol/mol de ácido mineral/base mineral

55 Dentro del contexto de esta solicitud, un ácido mineral concentrado líquido es un ácido no orgánico o una mezcla de los mismos. El ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y los ácidos fosfóricos son probablemente los ácidos minerales concentrados comerciales más importantes disponibles, aunque ciertamente no son los únicos ácidos minerales concentrados en el contexto de esta solicitud. Una mezcla puede contener cualquier combinación de ácidos minerales concentrados, con la condición de que la mezcla tenga un contenido de agua de como máximo el 25 % en peso (basado en el peso total de la mezcla).

60 Dentro del contexto de esta solicitud, "concentrado" significa que tiene como máximo un contenido de agua del 25 % en peso, ya sea a STP (por ejemplo, en una botella o tambor) o en cualquier otra combinación de presión y temperatura. Se pueden proporcionar ácidos minerales concentrados que tienen un contenido de agua más bajo en condiciones que se desvían de STP, en particular a temperaturas más altas o a una presión más baja. Algunos ejemplos de ácidos minerales disponibles en el mercado con diferentes concentraciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Algunos ácidos minerales y su pureza

Nombre	Fórmula	Concentraciones comerciales (% en peso)	Micronutriente
--------	---------	-----------------------------------------	----------------

Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20 %	B
Ácido clorhídrico	HCl	32 %, 36 %	Cl
Ácido fluorhídrico	HF	50 %, 60 %, 70 %	ninguno
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	60 %	ninguno
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	60 %	ninguno
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85 % (61,6 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 75 % (54 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 62 % (45 % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	ninguno
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96 %	ninguno

La cantidad de agua (o la falta relativa de la misma) se consideró crucial para la invención. Demasiada agua (más del 25 % en peso en el ácido, o más del 2 % en peso en la partícula a base de urea) produjo una partícula fangosa y no pudo formarse una capa de agarre efectiva.

5 Más preferiblemente, dicho contenido de agua del ácido mineral concentrado líquido es inferior al 25 %, aún más preferiblemente inferior al 20 %, incluso más preferiblemente inferior al 15 %, incluso más preferiblemente inferior al 10 %, incluso más preferiblemente inferior al 5 %, y aún más preferiblemente inferior al 4 %, 3 %, 2 % o 1 %. Todos los porcentajes se calculan con respecto al peso total del ácido mineral.

10 El ácido mineral concentrado se selecciona preferiblemente entre ácido sulfúrico concentrado, ácido fosfórico concentrado y ácido nítrico concentrado. Más preferiblemente, el ácido sulfúrico se selecciona como el ácido mineral líquido concentrado.

15 Más preferiblemente, se seleccionan el ácido fosfórico (85 % en peso) y el ácido sulfúrico (96 % en peso) disponibles en el mercado como ácidos minerales concentrados líquidos.

20 En el método de acuerdo con la invención, el ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en una relación no equimolar de entre 0,1 y 1 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

25 En el método de acuerdo con la invención, el ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en cualquier proporción no equimolar entre 0,1 y 1 mol/mol, pudiendo seleccionarse el comienzo y el final de dicho intervalo, independientemente entre sí, a partir de 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 y 0,9 mol/mol, con la condición de que el intervalo tenga al menos 0,1 mol/mol de ancho. Preferiblemente, dicha relación está entre 0,1 y 0,5 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

30 Preferiblemente, las partículas a base de urea deben contener una cantidad de agua que sea inferior al 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 % en peso o menos, con respecto al peso de la partícula a base de urea. Se aplica menos del 2 % en peso de ácido mineral sólido, basado en el peso de las partículas de fertilizante a base de urea, a las partículas de fertilizante a base de urea. Se aplica entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea, a las partículas de la etapa a).

35 Preferiblemente, se aplica a las partículas de las etapas a) y b) entre el 0,1 y el 2,0 % en peso de ácido mineral líquido concentrado y entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea.

Más preferiblemente, se aplica a las partículas de las etapas a) y b) entre el 0,9 y el 1,0 % en peso de ácido mineral líquido concentrado y entre el 2,5 y el 4,0 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea.

40 Más preferiblemente, se aplica a las partículas de las etapas a) y b) entre el 0,2 y el 0,8 % en peso de ácido mineral líquido concentrado y entre el 3 y el 5,8 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea.

En un método favorable de acuerdo con la invención, el método comprende la etapa de post-acidificación de las partículas obtenidas en la etapa b).

45 La base mineral sólida en forma de polvo se selecciona preferiblemente entre los óxidos, hidróxidos o carbonatos de los micronutrientes, micronutrientes que incluyen al menos boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

50 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se obtiene un fertilizante particulado a base de urea, que comprende partículas a base de urea con un contenido de agua de como máximo el 2 % en peso, que comprende micronutrientes en una cubierta exterior, en la que la cubierta exterior comprende:

- a) menos del 2 % en peso de ácido mineral concentrado líquido, con respecto al peso de las partículas a base de urea, dicho ácido mineral que tiene un contenido de agua de como máximo el 25 % en peso, que reacciona con urea para formar al menos una doble capa de sal en al menos una parte de las partículas a base de urea, y
- 55 b) entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea, en el que el ácido mineral o la base mineral sólida son la fuente de cualquiera de los

micronutrientes boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

### Descripción detallada de la invención

5 La invención se refiere a un método para incorporar micronutrientes en la cubierta exterior de partículas a base de urea, más específicamente a un fertilizante particulado a base de urea. En este método, se aplica un ácido mineral concentrado líquido que tiene un contenido de agua de menos del 25 %, así como un exceso (con respecto al ácido) de una base mineral sólida en forma de polvo a las partículas a base de urea. El ácido mineral concentrado y la base mineral sólida en forma de polvo proporcionan cualquiera de los micronutrientes. Ejemplos de los mismos se pueden encontrar en la Tabla II a continuación.

El ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en una proporción no equimolar entre 0,1 y 1 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

15 Se aplica menos del 2 % en peso de ácido mineral sólido y entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea. Más preferiblemente, se aplica entre el 0,1 y el 2,0 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y del 2 al 6 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea. Aún más preferiblemente, se aplica entre el 0,9 y el 1,0 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y del 2,5 al 4,0 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea. Más preferiblemente, se aplica entre el 0,2 y el 0,8 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y del 3 al 5,8 % en peso de base mineral sólida, basado en el peso de las partículas a base de urea.

La aplicación del ácido mineral concentrado y el exceso de base mineral sólida en forma de polvo se puede realizar simultáneamente en un dispositivo, adecuado para recubrir partículas a base de urea, tales como un tambor o similar. Sin embargo, es preferible aplicar primero el ácido mineral concentrado líquido (etapa a), y después aplicar el exceso de base mineral sólida en forma de polvo (etapa b) a las partículas a base de urea. Lo más preferiblemente, después de la aplicación de la base mineral sólida, se aplica de nuevo ácido mineral concentrado líquido. El ácido mineral concentrado se pulveriza preferiblemente sobre las partículas a base de urea. La relación entre el ácido mineral y la base mineral aplicada sobre los fertilizantes particulados preferiblemente se encuentra entre 0,1 y 1 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

El ácido mineral concentrado se puede seleccionar entre ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ), ácido fosfórico concentrado ( $H_3PO_4$ ) y ácido nítrico concentrado ( $HNO_3$ ). Preferiblemente, se selecciona el ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ).

La base mineral sólida en forma de polvo preferiblemente se selecciona entre los óxidos, hidróxidos o carbonatos de micronutrientes. Sus ejemplos incluyen óxido bórico ( $B_2O_3$ ), óxido de zinc ( $ZnO$ ), óxido de cobre ( $CuO$ ), carbonato de cobre ( $CuCO_3$ ), óxido de manganeso (II) ( $MnO$ ), dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y coleanita ( $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$ ).

El método de acuerdo con la invención es aplicable a cualquier tipo de fertilizante particulado a base de urea. Ejemplos de los mismos son los fertilizantes de urea particulados y los fertilizantes de urea con sulfato de amonio particulado (UAS).

45 Cuando los fertilizantes particulados a base de urea se tratan por el método de acuerdo con la invención, el ácido mineral concentrado reacciona con la urea formando una doble capa salina de agarre sobre al menos parte de la superficie externa de las partículas de fertilizante. Esta capa de agarre es una doble capa de sal sobre la que se pueden unir otras partículas. Cuando se añade el exceso de base mineral sólida en forma de polvo, las partículas de la base mineral sólida se adhieren a esta capa de agarre. Contrariamente a alguna técnica anterior, es importante darse cuenta de que la base mineral sólida en forma de polvo no reacciona con el ácido concentrado, sino que se "pega" a las partículas a base de urea mediante la capa de agarre, de modo que la forma química original (óxido, carbonato, etc.) de la base mineral sólida en forma de polvo se conserva sustancialmente, y está disponible para que las plantas la utilicen.

### Proceso

55 El núcleo del proceso es usar un sistema en el que la síntesis de la cubierta exterior según la invención (capa de pasivación) pueda realizarse con suficiente homogeneidad. Habitualmente, en la industria de fertilizantes, se usa un tambor de recubrimiento, o un mezclador giratorio, o una bandeja, es decir, técnicas convencionales. Un camión de cemento, con su sección giratoria usada como unidad de mezcla móvil, puede ser perfecto para el fin. En el resto del texto, el término "tambor" se usa indistintamente para esta sección del proceso, pero no se limita a ello. Por ejemplo, todas las pruebas realizadas para desarrollar esta invención se realizaron en realidad a pequeña escala, usando un mezclador de hormigón de aproximadamente 50 l.

65 Pueden usarse pretratamiento y postratamiento antes y después del tambor, dependiendo de las condiciones reales, la calidad de los materiales disponibles, la calidad específica del producto final, etc. Por ejemplo, si la urea con la cubierta exterior de acuerdo con la invención ("urea pasivada") se debe transportar/almacenar después de la

pasivación, puede ser de interés la adición de un recubrimiento repelente al agua, para mantener la calidad del producto hasta su uso final. La adición de dicho recubrimiento es una etapa de proceso convencional en la industria de fertilizantes. Como tal, no es el núcleo de esta invención, pero aporta una mayor calidad al producto.

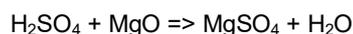
5 El proceso de producción se puede realizar como un proceso por lotes, o de forma continua.

En una realización ventajosa de un método de acuerdo con la invención, el ácido mineral concentrado se pulveriza sobre las partículas a base de urea.

## 10 Ejemplos

El secado es de interés específico, especialmente no solo para eliminar el agua de las materias primas o absorber durante el procesamiento, sino también porque la reacción del ácido con el polvo base produce agua. Solo para ilustrar con un ejemplo:

15



20 Si se realiza una etapa de eliminación de polvo, normalmente mediante el uso de aire, este aire se limpia con técnicas convencionales, preferiblemente utilizando técnicas en seco como ciclones, electrofiltros o filtros de bolsa, por ejemplo, permitiendo un reciclado directo del polvo hacia el tambor para su reprocesamiento. En caso de depuración en húmedo, por ejemplo, se puede optimizar la integración del proceso con, por ejemplo, la planta de NPK, o la producción de un fertilizante líquido utilizando el licor de depuración.

25 Las partículas pueden recubrirse opcionalmente mediante un recubrimiento convencional, antes de que se mezclen con otros compuestos en una etapa final.

Naturalmente, como pre o postratamiento o ambos, también se puede realizar el tamizado para calibrar el producto y eliminar finos/sobredimensionados/grumos debido, por ejemplo, al escalado progresivo del equipo.

## 30 Pruebas

30

Primero se estudió/observó que a veces era posible la mezcla de gránulos de urea de calidad convencional junto con nitrato de amonio o CAN de calidad convencional, siempre que el producto estuviera seco desde el principio, embolsado para evitar la absorción de cualquier tipo de humedad y almacenado a temperatura ambiente. Para simular condiciones más duras, se desarrolló una prueba de laboratorio específica. En particular, se encuentran 35 temperaturas localmente más altas debido a las radiaciones solares cuando las bolsas se almacenan en el exterior o incluso en algunos almacenes, en el que la temperatura puede aumentar significativamente. Una temperatura generalmente aceptada para simular dichas condiciones de almacenamiento es de 50 °C, que se usa habitualmente cuando se realizan, por ejemplo, pruebas de seguridad en el termociclado de productos AN. Por lo tanto, para evaluar el rendimiento de los productos probados durante el desarrollo de esta invención, se implementó la denominada prueba de la jarra. La prueba de la jarra es la siguiente: en un recipiente de vidrio de 1000 ml, se mezclan 150 g de compuesto a base de urea en una forma granular con una cantidad equivalente del otro compuesto, por ejemplo gránulos de nitrato de amonio, sellados herméticamente y almacenados durante 24 horas a 40 50 °C. Dado que el recipiente es de vidrio, es fácil observar el comportamiento y la evolución del producto en su interior. Esta prueba es estricta, ya que el producto debe soportar durante 24 horas una temperatura que rara vez se alcanza en la mayoría de los climas, y especialmente durante un período de tiempo tan largo.

45

Los resultados de la prueba de la jarra son simples:

- Cuando los productos son fáciles de mezclar, mantienen su aspecto y se mantienen fluidos libremente.
- 50 – Por el contrario, cuando los productos no se pueden mezclar, como la urea con nitrato de amonio, se genera una gran cantidad de fase líquida, y los gránulos no disueltos restantes son visibles dentro de esta fase líquida. Cuando la temperatura se está enfriando, el conjunto se cristaliza.
- Entre medias, existen diferentes situaciones: por ejemplo, algunos gránulos se encuentran medio aglomerados medio fundidos (habitualmente sí, por ejemplo, un gránulo de urea estaba presente sin pasivarse según la 55 invención), es decir, un fenómeno local que no influye en el resto. O un fenómeno global, cuando, por ejemplo, los gránulos se vuelven pegajosos y fangosos.

La segunda fase del desarrollo se realizó a escala piloto por proceso en lotes, usando un mezclador de cemento de 60 50 l de volumen para la pasivación y recubrimiento cuando sea necesario, y un enfriador de lecho fluidizado pequeño de 1 m<sup>2</sup> para eliminar el polvo. La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos: Todas las mezclas sólidas de dos compuestos descritos en los ejemplos a continuación se realizaron en una base de 50/50, expresada en masa. El AN (nitrato de amonio) era AN33,5 estabilizado con nitrato de magnesio, excepto que se especifique lo contrario.

## 65 Ejemplo 1

Los productos convencionales se mezclaron en un recipiente y se expusieron a un aumento gradual de la temperatura.

Se prepararon dos mezclas de la prueba de la jarrara, la primera consistía en gránulos de urea mezclados con CAN estabilizado con sulfato de aluminio y la segunda CAN estabilizado con nitrato de magnesio.

- 5 Después de estar expuestos a 30 °C durante 24 horas, ambas mezclas permanecieron correctas. A 40 °C, la mezcla con CAN estabilizada con sulfato de aluminio comenzó a humedecerse y licuarse, mientras que la otra permanecía en perfecto estado. A 50 °C, ambas mezclas se convirtieron totalmente en lodos.

### Ejemplo 2

10 En el laboratorio, los gránulos de urea se sumergieron en un vaso de precipitados lleno de ácido sulfúrico concentrado (96 % en peso) a temperatura ambiente y se agitaron durante 10 a 20 segundos para asegurar un buen contacto de la superficie de urea y el ácido sin disolver los gránulos en el líquido.

15 Luego se extrajeron los gránulos y se pusieron en un filtro Büchner para una primera eliminación del exceso de ácido, después de lo cual se utilizó papel para secar adicionalmente las muestras hasta que se alcanzó un peso constante. Los gránulos acidificados tenían un pH de 2,6. La cantidad de iones de amonio,  $\text{NH}_4^+$ , se verificó y se encontró que era de 40 ppm solamente, lo que indica que no se descompuso urea durante el tratamiento, que habría mostrado la presencia de iones de amonio (en forma de sulfato de amonio).

20 La superficie de estos gránulos se trató luego con polvo de óxido de magnesio, y el polvo de óxido de magnesio en exceso se eliminó mediante tamizado. De esta forma, el pH de los gránulos acidificados aumentó de 2,6 a más de 10. El análisis químico del producto indica que contenía el 0,85 % de ácido sulfúrico equivalente y el 2,8 % de óxido de magnesio equivalente.

El producto resultante se mezcló con AN y se pasó con éxito la prueba de la jarra.

25 Se llevaron a cabo variaciones de las pruebas anteriores, usando respectivamente ácido fosfórico (de calidad fertilizante, 54 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y óxido de magnesio, pero también ácido sulfúrico con dolomita, y que da lugar a resultados con éxito similares. Luego se realizaron más pruebas a mayor escala, usando ácido sulfúrico y óxido de magnesio como referencia.

### Ejemplo 3

30 En un mezclador de hormigón de aproximadamente 50 l de volumen, se pusieron 20 kg de gránulos de urea. Se goteó una cantidad objetivo de ácido sulfúrico sobre los gránulos rodantes, lo que requiere aproximadamente 5 minutos. El producto se hizo girar adicionalmente durante 5 minutos para promover una buena distribución uniforme del ácido. Se añadió una cantidad objetivo de polvo de óxido de magnesio usando un pequeño alimentador vibratorio, y el producto se giró durante otros 5 minutos para obtener una dispersión uniforme del polvo, bien visible en la superficie blanca de los gránulos de urea. Parte del producto se pudo muestrear como tal, y parte se despolvó aún más en un enfriador de lecho fluidizado durante 4 minutos. El aire en el enfriador de lecho fluidizado es seco (punto de rocío de 5 °C) y cálido (35 °C), para despolvar el producto. No se observó efecto de secado, o muy leve, en el lecho fluidizado en dichas condiciones.

40 Se verificó, respectivamente, la cantidad de ácido equivalente y óxido de magnesio equivalente en el producto final. La cantidad de ácido estuvo siempre muy cerca de la cantidad dosificada, pero la cantidad de polvo varió del 60 al 90 % de la cantidad dosificada. Todas las figuras mencionadas en los ejemplos corresponden a las cantidades dosificadas, excepto que se especifique lo contrario.

### Ejemplo 4

45 Siguiendo este procedimiento para la prueba de mezcla de hormigón, se probaron diferentes mezclas:

- 1 % de ácido sulfúrico con el 2 % de óxido de magnesio. El producto falló en la prueba de la jarra.
- 50 – 1 % de ácido sulfúrico con el 4 % de óxido de magnesio. El producto pasó satisfactoriamente la prueba de la jarra.
- 0,5 % de ácido sulfúrico con el 4 % de óxido de magnesio. El producto falló en la prueba de la jarra.
- 0,5 % de ácido sulfúrico con el 6 % de óxido de magnesio. El producto pasó satisfactoriamente la prueba de la jarra.
- 55 – 0,2 % de ácido sulfúrico con el 4 % de óxido de magnesio. El producto casi pasó la prueba de la jarra.
- 0,2 % de ácido sulfúrico con el 6 % de óxido de magnesio. El producto pasó la prueba de la jarra.

### Ejemplo 5

60 Se realizaron pruebas alternativas para afinar la técnica.

Se añadió en primer lugar el 6 % de polvo y, posteriormente, el 0,2 % de ácido. El producto se analizó y contenía solo el 2,3 % de polvo y el 0,15 % de ácido. El producto falló en la prueba de la jarra. Sin embargo, es notable que la mayoría del ácido pueda analizarse en los gránulos. Sin embargo, el rendimiento de la fijación de polvo fue muy bajo.

65 Primero se añadió el 4 % de polvo y después el 1 % de ácido. Sin embargo, el producto falló en la prueba de la jarra.

El ácido se probó en una aplicación dividida: primero, ácido sulfúrico al 0,5 %, luego óxido de magnesio al 4 % y luego, nuevamente, el 0,5 %. El producto pasó la prueba de la jarra.

Estos ejemplos muestran claramente que es necesaria una primera adición de ácido, para actuar como capa de agarre para el polvo, pero también para realizar una pasivación uniforme de la superficie, obligatoria para la mezcla adecuada con el nitrato de amonio. Por supuesto es posible la aplicación posterior, por ejemplo, de ácido, y puede ser parte de los ajustes de producción en una unidad industrial.

### Ejemplo 6

Se realizaron pruebas para evaluar la cantidad de polvo de los productos.

La cantidad de polvo se define en ppm como la cantidad de pérdida de peso después de fluidizar el producto en un procedimiento estandarizado durante 2 minutos. Las cifras inferiores a 300 ppm dan lugar a un producto prácticamente no pulverulento durante la manipulación, mientras que los productos con más de 1000 ppm serán pulverulentos durante el manejo. Los gránulos de urea convencional generalmente oscilan entre 100 y 1000 ppm de cantidad de polvo con esta técnica.

Antes de la etapa de eliminación de polvo en la planta piloto, es decir, el producto muestreado justo después del mezclador de hormigón, las cifras eran altas, oscilando de 2500 a 10.000 ppm si se usa el 0,2 % de ácido solamente. Las cifras más altas se deben a pequeños grumos de polvo que se desintegran por completo en la prueba de polvo. Cuando se usa el 1 % de ácido, las cifras también estaban en el intervalo de 2000 a 3000 ppm. Las cifras más bajas antes de cualquier eliminación de polvo se obtuvieron con la adición previa y posterior de ácido. Las pruebas con el 0,5 % de ácido, luego el 4 % de polvo, y luego el 0,5 % de ácido, dieron cifras de 1000 ppm.

Después de la etapa de eliminación de polvo en la planta piloto, las cifras fueron habitualmente de 800 a 1200 ppm de polvo si se usa el 0,2 % de ácido solamente frente a menos de 500 ppm cuando se usó el 1 % de ácido.

Además, después de la adición de un aceite de recubrimiento, ya que es convencional en la industria de fertilizantes, la cantidad de polvo podría reducirse aún más. En cualquier caso, es aconsejable recubrir el producto con un recubrimiento repelente al agua para limitar la absorción de humedad y la transferencia de humedad durante la manipulación antes y después de la mezcla.

A partir de esas pruebas, muestra que añadir ácido en dos etapas puede ser una buena manera de limitar la cantidad de polvo del producto, que es de especial interés para un proceso por lotes. Sin embargo, si se prevé una etapa de eliminación de polvo en el proceso, no hubo diferencias entre los productos en los que se añadió directamente el 1 % de ácido o cuando se añadió el 0,5 % en dos veces.

### Ejemplo 7: Transferencia de humedad

Toda la urea pasivada en el mezclador de hormigón obtuvo un aumento de humedad significativo durante la prueba, en particular debido a la higroscopicidad del ácido sulfúrico concentrado.

El tren de humedad se analizó por el método de Karl Fisher:

Urea antes de cualquier tratamiento: 0,36 % de agua.

Urea muestreada en el mezclador de hormigón después de la adición de ácido sulfúrico al 96 %: 0,58 % de agua, debido a la absorción de humedad del ambiente circundante. Urea muestreada después de la adición del 4 % de MgO: 0,72 % de agua (ya que la reacción entre el ácido sulfúrico y el óxido de magnesio libera 1 mol de agua). Urea muestreada después de la eliminación del polvo del lecho fluidizado (4 minutos a 35 °C): 0,7 % de agua.

Muestra final, mantenida a 50 °C durante el fin de semana: 0,6 % de agua.

Urea muestreada después de la eliminación del polvo del lecho fluidizado (4 minutos a 65 °C): 0,54 % de agua.

Muestra final, secado por infrarrojos a 100 °C: 0,16 % de agua.

Este tren de humedad muestra que la mayoría del agua se puede eliminar fácilmente en un proceso industrial. En primer lugar, al evitar la absorción de humedad durante la aplicación del ácido, en segundo lugar al incluir una etapa de secado a una temperatura suave en el proceso, habitualmente entre 50 y 100 °C.

En cualquier caso, a pesar del contenido relativamente alto de agua de las muestras producidas en nuestras pruebas, las pruebas con AN tuvieron éxito como se ha descrito anteriormente. Que esté más seco solo significa añadir una robustez extra al producto.

### Ejemplo 8

Con el fin de evaluar el potencial de transferencia de humedad de dicha urea pasivada en el AN durante la mezcla, se colocó una muestra de 20 g de urea pasivada en una copa en un desecador lleno con 200 gramos de AN, y se mantuvo durante la noche.

Si se mantiene a temperatura ambiente, el contenido de agua de la urea pasivada disminuyó del 0,68 % al 0,52 %.

Si se mantiene a 50 °C, el contenido de agua de la urea pasivada disminuyó del 0,68 % al 0,46 %.

Por lo tanto, es crucial que el compuesto de AN tenga cierta capacidad de unión al agua, o que la urea pasivada esté suficientemente seca. Esto se puede hacer para evitar la absorción de humedad durante su producción y aún mejor, para incluir una etapa de secado. En nuestras pruebas, el AN 33,5 se estabilizó con nitrato de magnesio al 2,3 % y habitualmente contiene el 0,5-0,8 % antes de la mezcla. La prueba falló si el AN contenía un 1,3 % de agua desde el inicio, que corresponde al límite de ausencia de agua libre a 50 °C.

**Ejemplo 9**

Se realizaron algunas pruebas adicionales para verificar el potencial de la invención para otras mezclas.

5 La urea se mezcló con gránulos de TSP que contenían un 1 % de agua analizada por Karl Fisher (KF). La mezcla no pudo pasar la prueba de la jarra.

La urea pasivada con el 1 % de ácido y el 4 % de óxido de magnesio se mezcló con el mismo TSP. Pasó satisfactoriamente la prueba de la jarra.

10 El UAS se pasivó con el 1 % de ácido sulfúrico y el 4 % de óxido de magnesio, y se mezcló con gránulos de nitrato de calcio. La mezcla pasó la prueba de la jarra.

**Ejemplo 10**

15 En la Tabla II a continuación, se muestran varias combinaciones posibles de ácidos minerales concentrados líquidos que tienen un contenido de agua de menos del 25 % y materiales de base mineral sólida en forma de polvo, en los que estos ácidos minerales concentrados líquidos y los materiales de bases minerales sólidos en forma de polvo es una fuente posible para cualquiera de los macro y micronutrientes.

Tabla 2: Combinaciones de ácidos minerales y bases minerales sólidas en forma de polvo

Ácido mineral	Conc. típica H <sub>2</sub> O (peso%)	Base mineral en forma de polvo	Macronutriente primario	Macronutriente secundario	Micronutriente
Ácido sulfúrico	<5	Dióxido de manganeso	-	S	Mn
Ácido fosfórico	20-25	Dióxido de manganeso	PAG	-	Mn
Ácido sulfúrico	<5	Óxido de zinc	-	S	Zn
Ácido sulfúrico	<5	Óxido de zinc Óxido de magnesio	-	S, Mg	Zn
Ácido sulfúrico	<5	Oxido de cobre	-	S	con
Ácido sulfúrico/ácido bórico	25	Óxido de zinc	-	S	B, Zn
Ácido sulfúrico/ácido nítrico	<25	Dióxido de manganeso	N	S	Mn

20 En esta invención, estamos trabajando con bajas relaciones de ácido a base. Como demuestran los ejemplos, este proceso de pasivación no funciona con una relación constante, ni fija, de ácido a base. Cuanto menos ácido se añade, más base se necesita para compensar. Preferiblemente, se usa un gran exceso de material base.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para incorporar micronutrientes en una capa exterior de partículas a base de urea, **caracterizado por que** comprende las etapas de:

a) aplicar menos del 2 % en peso de un ácido mineral concentrado líquido, con respecto al peso de partículas a base de urea, a partículas a base de urea que tienen un contenido de agua de como máximo el 2 % en peso, en donde el ácido mineral concentrado líquido tiene un contenido de agua de como máximo el 25 % en peso, con respecto al peso de las partículas a base de urea, en donde el ácido mineral concentrado reacciona con la urea para formar al menos una doble capa de sal en al menos una parte de la superficie externa de las partículas a base de urea tal que se obtenga una capa de agarre de partículas acidificadas,

y posteriormente

b) aplicar entre el 2 y el 6 % en peso de una base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea, a las partículas a base de urea de la etapa a) para unir las a la capa de agarre de las partículas a base de urea;

en el que el ácido mineral o la base mineral sólida son la fuente de cualquiera de los micronutrientes y en los que el ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en una proporción no equimolar de entre 0,1 y 1 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho contenido de agua del ácido mineral concentrado líquido es inferior al 25 %, aún más preferentemente inferior al 20 %, incluso más preferentemente inferior al 15 %, incluso más preferentemente inferior al 10 %, incluso más preferentemente inferior al 5 %, e incluso más preferentemente inferior al 4 %, 3 %, 2 % o 1 %.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el ácido mineral concentrado líquido es ácido sulfúrico.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el ácido mineral concentrado líquido y la base mineral sólida en forma de polvo se aplican en una relación no equimolar entre 0,1 y 0,5 mol/mol de ácido mineral/base mineral.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las partículas a base de urea contienen una cantidad de agua que es inferior al 2, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1 % en peso o menos, con respecto al peso de las partículas a base de urea.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que**, a las partículas de las etapas a) y b), se les aplican entre el 0,1 y el 2,0 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea.

7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que**, a las partículas de las etapas a) y b), se les aplican entre el 0,9 y el 1,0 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y entre el 2,5 y el 4,0 % en peso de base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea.

8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que**, a las partículas de las etapas a) y b), se les aplican entre el 0,2 y el 0,8 % en peso de ácido mineral concentrado líquido y entre el 3 y el 5,8 % en peso de base mineral sólida, en forma de polvo basado en el peso de las partículas a base de urea.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el método comprende la etapa de post-acidificación de las partículas obtenidas en la etapa b).

10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** los micronutrientes incluyen boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la base mineral sólida en forma de polvo se selecciona entre los óxidos, hidróxidos o carbonatos de los micronutrientes.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la base mineral sólida en forma de polvo se selecciona del grupo de óxido bórico ( $B_2O_3$ ), óxido de zinc (ZnO), óxido de cobre (CuO), carbonato de cobre ( $CuCO_3$ ), óxido de manganeso (II) (MnO), dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) y colemanita ( $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$ ).

13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** las etapas a) y b) se realizan simultáneamente en un dispositivo adecuado para recubrir partículas a base de urea.

14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la primera

etapa a) y posteriormente la etapa b) se realizan en un dispositivo adecuado para recubrir partículas a base de urea.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** el ácido mineral concentrado se pulveriza sobre las partículas a base de urea.

5 16. Un fertilizante particulado a base de urea, que comprende partículas a base de urea con un contenido de agua de como máximo el 2 % en peso, que comprende micronutrientes en una cubierta exterior, en donde la cubierta exterior comprende:

10 a) menos del 2 % en peso de ácido mineral concentrado líquido, con respecto al peso de las partículas a base de urea, teniendo dicho ácido mineral un contenido de agua de como máximo el 25 % en peso, que reacciona con urea para formar al menos una doble capa de sal en al menos una parte de las partículas a base de urea, y

15 b) entre el 2 y el 6 % en peso de base mineral sólida en forma de polvo, basado en el peso de las partículas a base de urea, en donde el ácido mineral o la base mineral sólida son la fuente de cualquiera de los micronutrientes boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc.