

ECOFERTILIZANTE PERMANENTE CONTRA TRASTORNOS FISIOLÓGICOS Y PLAGAS DE LOS FRUTOS

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al campo de la química y en particular a un nuevo fertilizante cálcico adecuado contra los trastornos fisiológicos y las plagas de los frutos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Durante las últimas décadas, los plaguicidas químicos han desempeñado un papel importante en la protección de las plantas y el control de plagas. Sin embargo, estos plaguicidas químicos son conocidos por los riesgos e impactos asociados con su uso en la salud humana y el medio ambiente. Para reducir estos riesgos, se estableció un marco legal común (Directiva 2009/128/EC) para lograr un uso sostenible de plaguicidas. Esta
15 directiva minimizó o prohibió el uso de plaguicidas químicos en ciertas áreas.

 La Directiva 2009/128/CE fomentó el desarrollo de enfoques o técnicas alternativos para reducir la dependencia del uso de plaguicidas. Por lo tanto, creó la necesidad de desarrollar nuevos productos naturales adecuados para el control de plagas agrícolas, como alternativa a los plaguicidas sintéticos que
20 jugaron un papel importante durante las últimas décadas.

 En este contexto, la presente invención se refiere a un nuevo fertilizante natural que tiene una actividad protectora contra las plagas de los cultivos. Se ha descubierto sorprendentemente que además del control de plagas, este nuevo producto tiene extraordinarias propiedades fertilizantes, así como la
25 capacidad de evitar trastornos fisiológicos de los frutos.

 Aunque en los últimos años ha habido un aumento importante en el desarrollo de nuevos tratamientos insecticidas, hasta el día de hoy no se ha encontrado una solución eficaz para un producto que tenga la capacidad de proteger los cultivos agrícolas contra las plagas y, al mismo tiempo, ser capaz
30 de conseguir una nutrición foliar de las plantas, incluida la difusión de los nutrientes a través de la planta.

 La presente invención se refiere a una nueva formulación a base de carbonato cálcico que presenta un sorprendente efecto sinérgico tanto como agente protector frente a plagas como fertilizante cálcico.

35 En el estado de la técnica, se han descrito diferentes invenciones

referidas al uso de carbonato cálcico como fertilizante vegetal y agente protector frente a plagas.

5 El documento US6069112 describe un método para prevenir las quemaduras solares y otros trastornos fisiológicos como la médula acuosa (*watercore*), la fragilidad de los frutos (*corking*) y la mancha amarga (*bitterpit*), sin disminuir la fotosíntesis, que comprende aplicar al menos a una parte de la superficie de una planta, una cantidad eficaz de un material en partículas tratado térmicamente finamente dividido que puede comprender carbonato cálcico calcinado.

10 El documento NZ280358 describe un fertilizante que comprende partículas finas de carbonato cálcico sustancialmente puro en forma de precipitados.

15 El documento AU7601491 se refiere a una composición de fertilizante líquido que comprende un depósito de cal que se compone de conchas, coral, etc. y que se encuentra en acantilados, a lo largo de ríos y lechos de arroyos u otros lugares donde dicha cal pueda haberse depositado. La cantidad de carbonato cálcico descrita en los ejemplos es del 84,30 %, el 83,75 % o el 81,8 %.

20 El documento DE10021029 describe un proceso para preparar un agente para mejorar el crecimiento de las plantas y/o para reducir los restos de plaguicidas obtenidos por agitación de polvo de piedra caliza con al menos un aglutinante y opcionalmente otros aditivos.

25 El documento JP2013087091 se refiere a un agente de control para controlar de forma segura y económica la polilla del manzano. El agente de control se aplica a la superficie de los frutos para evitar que la polilla del manzano deposite huevos. El producto comprende carbonato de calcio o carbonato de magnesio y un agente de fijación para fijar el agente a la superficie de los frutos. El tamaño medio de partícula del polvo inorgánico está en el intervalo de 0,1 a 3 μm .

30 El documento EP3033944 describe el uso de carbonato cálcico como agente fitosanitario contra plagas durante el crecimiento de las plantas. El carbonato cálcico se utiliza en forma de partículas que tienen un tamaño de partícula entre 0,1 y 200 μm .

35 El documento WO9838867 describe un método para proteger superficies de la infestación por artrópodos que implica tratar las superficies con una

cantidad eficaz de caolines calcinados finamente divididos, caolines calcinados hidrófobos, caolines hidratados, caolines hidratados hidrófobos, carbonatos de calcio hidrófobos, carbonatos de calcio o mezclas de los mismos.

5 Finalmente, el documento JPH0680511 se refiere a un producto contra plagas de insectos que comprende carbonato cálcico en polvo.

Basado en las invenciones descritas en el estado de la técnica, se puede concluir que incluso si el carbonato de calcio se ha descrito como un fertilizante eficaz, los productos fertilizantes ya conocidos y actualmente disponibles tienen diferentes inconvenientes como su corta permanencia en los cultivos o los
10 riesgos asociados a sus métodos de aplicación. La corta permanencia es una desventaja importante ya que implica que la composición se pierde cada vez que hay malas condiciones climáticas como vientos fuertes, rocío o lluvia. Esto tiene importantes consecuencias económicas, requiriendo aplicar la composición cada vez que se pierde, con los consiguientes costes. El producto
15 objeto de la presente invención resuelve este problema y evita la necesidad de aplicar la composición a los cultivos en múltiples aplicaciones. La presente invención ofrece la ventaja de que, con únicamente una aplicación, la composición puede permanecer en los cultivos incluso después de malas condiciones climáticas.

20 Además, las alternativas conocidas en el estado de la técnica tienen el inconveniente de afectar al aspecto físico de los frutos, que quedan como manchas blancas después de haber sido recolectadas. La presente invención resuelve este problema, ya que controla las plagas que afectan a los cultivos agrícolas sin afectar adversamente la apariencia de los frutos.

25 Más en particular, el nuevo producto da solución a los siguientes problemas:

- la permanencia del producto, evitando la necesidad de aplicarlo en múltiples aplicaciones, y especialmente después de malas condiciones climáticas;
- 30 • su aplicación no afecta al aspecto físico de los frutos, evitando los restos remanentes en forma de manchas blancas;
- la capacidad fertilizante, que nutre los cultivos agrícolas y los protege contra las plagas. En particular, es incluso más eficaz que el fertilizante líquido más utilizado (cloruro de calcio, CaCl_2), que proporciona calcio de
35 forma continua en condiciones de humedad. Por lo tanto, el producto

objeto de la presente invención permite reducir el número de aplicaciones necesarias para lograr la actividad fertilizante.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 Con el objetivo de dar solución a los problemas anteriormente identificados y evitar los inconvenientes asociados a los fertilizantes conocidos en el estado de la técnica, la presente invención se refiere a un nuevo fertilizante cálcico sólido adecuado contra los trastornos fisiológicos y plagas de los frutos caracterizado porque comprende más del 98,5 % en peso de carbonato cálcico.

10 La principal ventaja del producto objeto de la invención es que es un eficaz fertilizante sólido ecológico apto para nutrir los cultivos con calcio a nivel foliar y, en el caso de cultivos frutales, a través de la cutícula de los frutos. También se caracteriza por tener una larga permanencia en los cultivos, debido al estado sólido del fertilizante. Esta es una ventaja importante en comparación
15 con otros fertilizantes del estado de la técnica, que consiguen el efecto fertilizante a través de las raíces de las plantas o árboles.

También es objeto de la invención el uso de este fertilizante para la protección de cultivos frente a plagas agrícolas. Con el fin de lograr este objetivo, el producto se aplica durante todas las etapas del ciclo agrícola.

20 En una realización preferida de la invención, el fertilizante se utilizará en agricultura ecológica y más preferentemente para el control de plagas y enfermedades que afectan a los cultivos de peras y manzanas.

El método de aplicación se caracteriza porque comprende aplicar entre el 1 % y el 12 % en peso, y más preferentemente entre el 2 % y el 6 % en peso,
25 del fertilizante disperso en una suspensión acuosa. En particular, la cantidad de calcio biodisponible en una suspensión acuosa al 12 % del fertilizante puede oscilar entre 62 ppm y 132 ppm, y más preferentemente esta cantidad puede ser de 92 ppm.

Se ha demostrado que el nuevo fertilizante es capaz de conseguir una
30 reducción de las plagas que afectan a los árboles frutales en más de un 80 %.

En una realización preferida de la invención, el fertilizante se utilizará para proteger los cultivos de peras contra la psila.

En otra realización preferida de la invención, el fertilizante se utilizará para proteger los cultivos de manzanas contra la carpocapsa (*Cydia pomonella*).
35

Las principales ventajas del fertilizante objeto de la invención son las siguientes:

- su permanencia, permitiendo una acción fertilizante y protectora continua durante todo el ciclo agrícola. Esto reduce los costos asociados con el tratamiento de los cultivos agrícolas, reduciendo el número de aplicaciones requeridas, así como el consumo de productos fitoquímicos;
- su posicionamiento en los cultivos: penetra en el interior de los estomas foliares y también se distribuye a lo largo de toda la epidermis del fruto. Por lo tanto, es una alternativa eficaz a los agroquímicos cálcicos tales como el cloruro cálcico y permite reducir los costos asociados a la cantidad de fertilizantes y agentes de protección contra plagas requeridos por hectárea;
- la actividad superficial de las partículas de fertilizante: permite aportar calcio de forma continua y en estado sólido. También tiene una alta actividad superficial iónica en condiciones de humedad (rocío, lluvia) y permite aumentar la biodisponibilidad del calcio en la pulpa de los frutos; y
- permite una doble acción, tanto como fertilizante de calcio foliar permanente como agente de protección contra plagas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- La Figura 1 muestra la distribución del fertilizante en los cultivos. En particular, muestra cómo se distribuyen las partículas de calcio dentro de los estomas de las hojas sobre las que se aplica el fertilizante. Esta es una ventaja importante del fertilizante según se reivindica en comparación con otros fertilizantes conocidos en la técnica que, debido a su tamaño, no puede penetrar dentro de los estomas de la planta;
- La Figura 2 muestra la distribución de las partículas de calcio en las células protectoras de los estomas de una hoja;
- La Figura 3 muestra la distribución de las partículas de calcio en la cutícula y la epidermis de las manzanas Golden;
- La Figura 4 es una vista detallada de las partículas de calcio que penetran dentro de la epidermis de una manzana Golden;
- La figura 5 muestra una vista detallada de las partículas de calcio distribuidas en la cutícula de una pera Conference.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- Una de las principales ventajas del fertilizante objeto de la presente

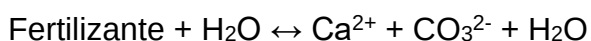
invención, en comparación con otros fertilizantes cálcicos conocidos en el estado de la técnica, es su alta permanencia en los cultivos en todas las condiciones climáticas y durante todo el ciclo agrícola. Por lo tanto, uno de sus principales beneficios es que funciona como una bomba de calcio continua.

- 5 Esto evita la necesidad de aplicar calcio en múltiples aplicaciones foliares como se requiere cuando se utilizan fertilizantes líquidos de calcio como el cloruro de calcio.

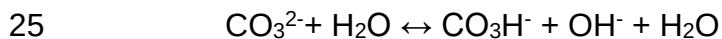
Este efecto ventajoso del nuevo fertilizante se debe a la composición química de la superficie del fertilizante, que además de Ca^{2+} o CO_3^{2-} comprende
 10 otras especies iónicas como CaOH^+ , CO_3H^- o CO_3CaOH^- (confirmado por mediciones XPS o TOF-SIMS). Todos ellos se activan en condiciones de humedad (lluvia, rocío) y permiten aumentar la biodisponibilidad del calcio. En particular, se ha descubierto sorprendentemente que la cantidad eficaz de
 15 calcio aportada por el fertilizante objeto de la invención es muy superior al calcio aportado por otros fertilizantes del estado de la técnica. De hecho, fue inesperado obtener un efecto fertilizante sinérgico sorprendentemente alto, logrando una biodisponibilidad de calcio en el intervalo de 62 ppm a 132 ppm.

Los mecanismos químicos implicados en el suministro continuo de calcio del fertilizante según se reivindica son los siguientes:

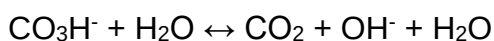
- 20 a) en primer lugar, las especies iónicas Ca^{2+} y CO_3^{2-} de la superficie del compuesto de calcio sólido se activan y se liberan en la suspensión acuosa:



- b) el CO_3^{2-} liberado luego se hidroliza y transforma en CO_3H^- :



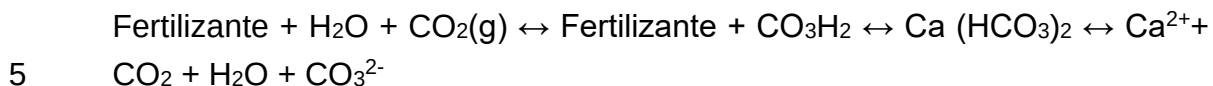
- c) finalmente, el anión bicarbonato CO_3H^- se transforma en CO_2 en el medio acuoso:



La elevada actividad superficial del fertilizante según se reivindica
 30 permite obtener un aporte continuo de Ca^{2+} y CO_2 ya que estas especies iónicas se liberan en condiciones de humedad (lluvia o rocío) y son transportadas por el xilema de los cultivos hasta llegar a la pulpa de los frutos. La absorción de CO_2 por los cultivos desplaza el equilibrio hacia una mayor producción de CO_3H^- , que a la vez se transforma en Ca^{2+} y CO_2 .

- 35 Por lo tanto, la aplicación del fertilizante sobre la superficie de los

cultivos (tallos, hojas y frutos) y el efecto de la lluvia o el rocío aumenta la producción de bicarbonato de calcio, que luego se descompone en Ca^{2+} y CO_2 en la solución acuosa:



También es un objeto de la invención el uso del fertilizante según se reivindica en cultivos agrícolas para la protección contra plagas. La distribución del fertilizante en la superficie de las hojas/frutos es fundamental para la posterior actividad como fertilizante cálcico: su deposición formando una fina estructura de monocapa maximiza el efecto de cobertura del fertilizante.

Aparte, esto permite aumentar la superficie de contacto de las partículas de fertilizante en los troncos de los árboles, el tallo de las plantas, las hojas o los frutos que se tratan con el fertilizante. De esta forma, la permanencia del fertilizante está garantizada en todas las condiciones climáticas (lluvia, rocío o viento).

Además de la actividad fertilizante, el fertilizante es adecuado contra plagas agrícolas. En particular, el nuevo fertilizante protege tanto a los árboles como a los frutos contra las quemaduras solares y las plagas. Se ha demostrado que el nuevo fertilizante es capaz de reducir las plagas que afectan a los árboles en más de un 80 %. Esto se debe a la forma en que se distribuye el fertilizante en la superficie del árbol así como a su larga permanencia.

Por lo tanto, también es objeto de la invención la aplicación del fertilizante a cultivos agrícolas, durante todo el ciclo agrícola. La deposición del fertilizante se consigue mediante micropulverización a altas presiones (preferentemente, entre 7 bar y 10 bar) de una suspensión acuosa del fertilizante, generando una pulverización de microgotas que preferentemente tienen un diámetro igual o menor que 80 μm . La posterior evaporación del agua contenida en las partículas las distribuye formando una capa uniforme sobre la superficie de los frutos u hojas sobre las que se aplica el fertilizante, maximizando el efecto de cobertura del fertilizante.

EXPERIMENTOS

Para demostrar la eficacia del producto según se reivindica, se llevaron a cabo diferentes experimentos que consistieron en tratar cultivos de pera y manzana.

Los tratamientos fertilizantes se realizaron en la última semana de abril,

utilizando una suspensión al 6 % en peso del fertilizante en agua (60 kg de fertilizante/Ha) y pulverizándolo a una presión de 8 bar.

Las Figuras 1 y 2 muestran la distribución del fertilizante en las hojas. En particular, las figuras muestran cómo el fertilizante puede penetrar dentro de los estomas de las hojas (Figura 1) o cómo se distribuye alrededor de los poros estomáticos, en las células protectoras ubicadas en la epidermis de la hoja (Figura 2).

Las Figuras 3 a 5 muestran la distribución del fertilizante en los frutos.

La Figura 3 muestra cómo se distribuyen las partículas de fertilizante en la cutícula y la epidermis de manzanas Golden.

La Figura 4 muestra cómo algunas partículas de fertilizante penetran en el interior de las células poligonales de la epidermis de las manzanas Golden. Se llevaron a cabo experimentos similares utilizando peras Conference, que tienen una cutícula más gruesa que la cutícula de las manzanas Golden. Las células de las peras Conference no son poligonales. Tienen una forma redondeada y tienen una distribución menos ordenada que las células de la manzana.

La Figura 5 muestra cómo se distribuyen otras partículas de fertilizante a lo largo de toda la superficie de la cutícula de las peras, cerca de los poros de la cutícula que conectan las células con las células de la epidermis de las peras Conference, en una estructura desordenada de múltiples capas. Debajo de la epidermis está la peridermis y debajo de ella, la pulpa, que está formada por células de parénquima.

En condiciones de humedad (rocío o lluvia), el fertilizante puede liberar más Ca^{2+} , que está disponible para el fruto y se acumula en la pulpa. Por lo tanto, en condiciones de humedad, el fertilizante favorece el aporte de Ca^{2+} y CO_2 "in situ" en la epidermis y, desde la epidermis hasta la pulpa.

Los experimentos llevados a cabo también demostraron un efecto sinérgico debido a las características del fertilizante según se reivindica. En particular, debido a la alta dosis de Ca^{2+} alimentado a los frutos, el fertilizante permite reducir los trastornos fisiológicos de los frutos como la mancha amarga o la plara, manteniendo la firmeza de los frutos.

Una ventaja adicional del fertilizante según se reivindica es que se retira fácilmente del fruto después de haber sido recolectado. Por lo tanto, no afecta negativamente al aspecto físico del fruto, en comparación con otros fertilizantes

bien conocidos como el caolín calcinado.

La aplicación del nuevo fertilizante se puede realizar durante todo el ciclo agrícola y permite tanto nutrir los cultivos con una cantidad eficaz de calcio como proteger los cultivos contra las plagas agrícolas. Los tratamientos se pueden realizar en diferentes momentos del ciclo agrícola, dependiendo de las condiciones climáticas.

En una realización preferida de la invención, este tratamiento se puede realizar de la siguiente manera:

- Tratamiento inactivo (invierno):
 - Protección de árboles frutales antes de la recolección: Primer tratamiento en enero consistente en aplicar una suspensión acuosa del fertilizante al 5 % (p/p) en una cantidad de 50 kg/Ha;
- Tratamientos de primavera, verano y otoño:
 - Fertilización foliar del fruto con Ca y CO₂, incluyendo la protección del fruto contra las quemaduras solares y plagas en un segundo tratamiento desde finales de abril hasta principios de mayo consistente en aplicar una suspensión acuosa al 6 % (p/p) del fertilizante en una cantidad de 60 kg/Ha;
 - Fertilización cuticular del fruto con Ca y CO₂, incluyendo la protección de frutos contra quemaduras solares y plagas en un tercer tratamiento en junio consistente en aplicar una suspensión acuosa al 2 % (p/p) del fertilizante en una cantidad de 20 kg/Ha y una aplicación adicional en julio consistente en aplicar una suspensión acuosa del 1 % (p/p) del fertilizante en una cantidad de 10 kg/Ha;
 - Protección del árbol frutal contra plagas tras la recolección en un cuarto tratamiento de octubre a noviembre consistente en aplicar una suspensión acuosa al 1 % (p/p) del fertilizante en una cantidad de 10 kg/Ha.

Aunque esta es una forma de realización preferida, será posible variar la época del año en que se aplica el fertilizante a los cultivos, dependiendo de las condiciones climáticas de la ubicación de los cultivos.

Sin embargo, dado que el calcio se absorbe más fácilmente, de forma continua, coincidiendo con la división celular del fruto (durante el período de 6 a 8 semanas después de la floración), los primeros tratamientos foliares de la pulpa del fruto se realizan preferentemente durante este período.

Aparte, existe una fuerte competencia entre las hojas y los frutos por el calcio disponible en los cultivos. Por esta razón, en una realización preferida de la invención, el nuevo fertilizante según se reivindica se aplica en múltiples aplicaciones foliares para que el calcio penetre directamente en el interior de la pulpa, a través de la cutícula y la epidermis de la planta o árbol.

Cuando los frutos, al crecer, alcanza un diámetro de aproximadamente 6 a 8 cm, en una realización preferida de la invención, el proceso comprenderá aplicar el fertilizante una vez más, a una concentración menor de 10 kg/Ha a 30 kg/Ha, para reforzar el aporte de calcio (tanto foliar como cuticular) a la pulpa del fruto.

El fertilizante objeto de la invención tiene además la ventaja de proporcionar una actividad fertilizante sin los efectos secundarios asociados a un aumento del índice de sal, que son habituales en la aplicación de los fertilizantes líquidos disponibles en el estado de la técnica (como CaCl_2 , que es el más utilizado comúnmente). El nuevo fertilizante tiene una salinidad baja, por lo que evita el aumento del pH del suelo asociado al uso de sales de calcio como el cloruro de calcio. Por lo tanto, mientras que el "índice de sal" del cloruro de calcio es 87, el "índice de sal" del nuevo fertilizante es de 0,8. Esta es una ventaja importante, ya que evita aumentar la presión osmótica del suelo.

Experimento 1. Fertilización foliar de la pulpa de manzanas Golden

Se realizó un primer experimento para medir la fertilización foliar de manzanas Golden.

El tratamiento se realizó la última semana de abril utilizando una suspensión al 3 % en peso del fertilizante según se reivindica en agua (30 kg/1000 l de agua/Ha). El tratamiento de referencia (blanco) fue solución de CaCl_2 al 3 % solución (30 kg/1000 l de agua/Ha).

El fertilizante según se reivindica demostró ser un 50 % más eficaz en el suministro de calcio a la pulpa en comparación con el suministro de calcio logrado con un tratamiento con CaCl_2 .

Los resultados de este primer experimento se muestran en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Muestra	Tratamiento	Materia seca	Calcio
---------	-------------	--------------	--------

Muestra	Tratamiento	Materia seca	Calcio
Pulpa de manzana Golden	CaCl ₂ (30 kg/Ha)	14,3 %	24 ppm
Pulpa de manzana Golden	Fertilizante según se reivindica (30 kg/Ha)	15,2 %	36 ppm

Este experimento demuestra que el nuevo fertilizante como se reivindica es más eficaz que el fertilizante más comúnmente utilizado (CaCl₂). En particular, se ha demostrado que cuando el fertilizante según se reivindica se aplica en una concentración del 3 % en agua (30 kg de fertilizante/1.000 l de agua/Ha) en manzanas Golden, el aporte de calcio a la pulpa es un 50 % mayor en comparación con el aporte de calcio logrado con un tratamiento con CaCl₂.

Experimento 2. Fertilización foliar de la pulpa de peras Conference

Se realizó un segundo experimento para medir la fertilización foliar de peras Conference.

El tratamiento se realizó la última semana de abril utilizando una suspensión al 3 % en peso del fertilizante en agua (30 kg/1000 l de agua/Ha). El blanco fue el fruto no tratado.

En comparación con el blanco (el fruto sin tratamiento), el fertilizante según se afirma demostró ser un 24 % más eficaz en el suministro de calcio a la pulpa.

Los resultados de este segundo experimento se muestran en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Muestra	Tratamiento	Materia seca	Calcio
Pulpa de pera Conference	Sin tratamiento	18,4 %	76 ppm
Pulpa de pera Conference	Fertilizante según se reivindica (30 kg/Ha)	19,3 %	94 ppm

Se llevaron a cabo experimentos adicionales para demostrar la eficacia del fertilizante en la protección de cultivos contra plagas.

Se realizó un ensayo de comparación tratando perales contra la psila con el nuevo fertilizante. El porcentaje de ocupación de psila se calculó mediante inspección visual de 200 retoños de árboles muestreados de un área total de cultivo de 1 Ha. Estos árboles tenían solo un 5 % de afección de psila, en comparación con árboles no tratados, que tenían un 45 % de afección de psila.

Se llevó a cabo una prueba de comparación adicional tratando perales contra el pulgón verde con el nuevo fertilizante. El porcentaje de ocupación de pulgón verde se calculó mediante inspección visual de 200 retoños de árboles muestreados de un área total de cultivo de 1 Ha. Estos árboles no estaban infectados, en comparación con árboles no tratados, que se infectaron en un porcentaje del 60 %.