

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 474 023

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 01116**

(54) Engrais urée-formaldéhyde granulaire et procédé de préparation d'un tel engrais.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 05 C 9/00; C 05 F 5/00.

(22) Date de dépôt..... 22 janvier 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 23 janvier 1980, n° 114 638.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 30 du 24-7-1981.

(71) Déposant : ITT INDUSTRIES INCORPORATED, société constituée selon les lois de l'Etat de
Delaware, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Fred Eugene Ferguson, Rory Russell Hughes et Kenneth Eugene Fersch.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre L. Gandry, service des brevets,
BP 40, 78141 Vélizy-Villacoublay Cedex.

La présente invention a trait à une composition d'engrais urée-formaldéhyde granulaire et à un procédé pour sa préparation.

Les engrais urée-formaldéhyde, sous forme granulaire, sont largement employés sur les herbes à gazon en raison de leurs caractéristiques agronomiques avantageuses et de leur facilité d'emploi. Le brevet américain 3 076 700 au nom de V.A. Renner, concerne un tel engrais qui a été durant de nombreuses années d'un usage très répandu. L'engrais qui est décrit dans ce brevet fait usage de vermiculite expansée comme support de l'urée-formaldéhyde, aussi bien que des sources nutritives de phosphore et de potassium. Une autre matière qui a été considérée comme support est la perlite, laquelle, comme la vermiculite, doit être expansée avant son emploi comme support. La pré-expansion de ces supports minéraux exige à la fois du temps et de l'énergie, et il serait donc souhaitable de découvrir un support approprié permettant d'éviter cette phase de préparation.

Dans la production du café soluble, les marcs solides, qui restent à la suite de l'extraction des constituants solubles dans l'eau, présentent un problème de destruction de déchets. Un certain nombre d'utilisations ont été proposées pour les marcs de café, y compris l'emploi comme conditionneur de sol, ou matériau du genre humus, à additionner au sol. Le brevet anglais 1 292 049, publié le 2 octobre 1972, suggère d'employer les marcs de café décomposés ou fermentés, simultanément avec d'autres matières organiques décomposées, à l'amendement des sols. Le brevet italien 661 066, délivré le 7 mars 1964, révèle l'emploi de marcs de café en tant que support d'herbicides et d'insecticides. Toutefois, autant qu'on sache, il n'a jamais été proposé d'utiliser des marcs de café comme support granulaire d'engrais, et une bonne méthode de production d'un support d'engrais granulaire à partir de marcs de café n'a jamais non plus été divulguée.

Un objet principal de la présente invention est de fournir un engrais à libération lente de haute efficacité, qui soit fondé sur l'emploi, en tant que support, d'une matière aisément disponible, jusqu'ici un déchet.

Un objet plus précis de la présente invention est la fourniture d'un engrais granulaire à base de marcs de café comme support, engrais possédant des qualités de libre écoulement et renfermant de grandes proportions d'élément nutritif d'azote sous une forme qui est libérée lentement dans le sol.

Un autre objet de la présente invention est de fournir un procédé économique pour la préparation d'une composition d'engrais granulaire.

Les objets de l'invention précédents, ainsi que d'autres, sont réalisés par une composition d'engrais comprenant des granules s'écoulant librement, ces granules comportant des marcs de café expansés, sensiblement exempts d'huile, comme support, lesdits marcs de café constituant le résidu de grains de café restant après l'extraction des composants solubles. Les marcs de café sont enduits et imprégnés d'un produit de condensation urée-formaldéhyde dont le rapport urée/formaldéhyde varie de une à trois moles d'urée par mole de formaldéhyde. La composition d'engrais possède au moins quinze pour cent de l'azote total sous une forme insoluble à l'eau froide.

Le procédé de fabrication de la composition d'engrais précédente comporte la confection d'une solution aqueuse de méthylolurée à partir d'une solution alcaline renfermant de l'urée et du formaldéhyde, et dans laquelle le rapport urée/formaldéhyde va de une à trois moles d'urée pour une mole de formaldéhyde. Des marcs de café sensiblement exempts d'huile sont mis en contact avec ladite solution aqueuse de méthylolurée afin de dilater lesdits marcs de café, et d'enduire et d'imprégnier de cette méthylolurée les marcs de café expansés. La méthylolurée, tandis qu'elle enduit et imprègne les marcs de café, est alors acidifiée pour former un produit de condensation d'urée-formaldéhyde.

Le terme "marc de café", tel qu'utilisé ici, est destiné à identifier le résidu épuisé du grain de café qui reste après l'extraction des composants solubles servant à la fabrication de poudres de café solubles dans l'eau. Dans la fabrication des cafés dits "instantanés", ou "lyophilisés", la fève de café dont on a ôté la coque, ou enveloppe, est torréfiée, broyée à la dimension convenable, et les fractions solubles en sont extraites. Les fractions extraites sont ensuite séchées par pulvérisation, ou lyophilisées, pour obtenir les cafés solubles. Le résidu du grain après extraction représente une quantité importante de déchets solides, excédant habituellement la moitié du poids initial de la fève, et constituant jusqu'ici un problème important de destruction de déchets. Les marcs de café qui sont produits lors de la fabrication commerciale du café soluble se présentent normalement sous la forme de flocons renfermant environ soixante-cinq pour cent d'humidité. A l'état sec, ces flocons renferment environ dix-huit

à vingt pour cent en poids d'huiles végétales. On a constaté que ces huiles devaient être retirées de façon importante des marcs de café afin de parvenir à un niveau admissible d'absorption d'urée-formaldéhyde. Lorsque les huiles ne sont pas éliminées, les marcs de café ont un 5 pouvoir d'absorption beaucoup plus faible et absorbent ainsi moins d'urée-formaldéhyde, ce qui a pour conséquence un dosage plus faible d'azote et des charges inertes plus importantes. Il ne devrait rester que quatre pour cent au plus d'huiles végétales, et, de préférence, pas plus de deux pour cent. La teneur des flocons de café en humidité devrait 10 également, de préférence, être réduite à trois à sept pour cent en poids avant l'élimination des huiles.

L'analyse chimique d'un échantillon caractéristique de marc de café, après extraction au solvant, utile à l'invention, est la suivante :

| | | |
|----|-------------------------------|--------------|
| 15 | azote total | 2,82 % |
| | P ₂ O ₅ | 0,003 % |
| | K ₂ O | 0,13 % |
| | humidité | 2,0 à 8,75 % |
| | pH | 3,9 à 5,1 |

20 Le marc de café épuisé, tel qu'il est reçu, et avant l'extraction d'huile, est signalé dans la littérature comme renfermant environ soixante-cinq pour cent d'hydrates de carbone, quinze pour cent de protéines et dix-huit pour cent d'huile. Les hydrates de carbone sont constitués de monosaccharides, oligosaccharides et polysaccharides. Les protéines 25 sont des anhydrocopolymères d'aminoacides ; dix-sept aminoacides ont été signalés. Les huiles sont des glycériides.

Un aspect important de la présente invention comporte la découverte du fait qu'un effet de granulation est obtenu sur le marc de café lorsqu'il est au contact d'une solution aqueuse du produit de 30 condensation d'urée-formaldéhyde. L'eau dilate, étend et agglomère le marc de café pour transformer, en fait, une matière en flocons en une matière granulaire qui, en séchant, coule librement. En outre, le changement de grosseur de particule est conservé et stabilisé par le produit de condensation d'urée-formaldéhyde qui enduit et imprègne le 35 granule expansé. Ce phénomène semble se produire uniquement avec une solution urée-formaldéhyde/eau. On n'a obtenu cet effet de dilatation et/ou d'agglomération avec aucune autre solution étudiée. Cette caractéristique unique en son genre du système marc de café/urée-formaldéhyde

fait aussi disparaître l'obligation de prétraitement du marc de café, puisque l'expansion du marc de café se fait en cours d'imprégnation et d'induction avec le produit de condensation d'urée-formaldéhyde. Dans le cas, par exemple, d'un support de vermiculite, le minerai de vermiculite doit d'abord être chauffé dans un four à des températures de 5 l'ordre de neuf cent quatre-vingt-deux à mille quatre-vingt-treize degrés Celsius (mille huit cents à deux mille degrés Fahrenheit) afin de dilater le minerai et d'augmenter sa porosité.

Dans la préparation des présentes compositions d'engrais, on 10 fait tout d'abord réagir l'urée et le formaldéhyde en solution aqueuse dans des conditions alcalines afin d'obtenir une solution où prédominent l'urée et le formaldéhyde sous la forme de méthylolurée. Cette partie du procédé est sensiblement la même que celle qui est exposée dans le brevet américain précité 3 076 700. Le rapport moléculaire urée/ 15 formaldéhyde doit, de préférence, être maintenu dans la gamme de 1,6 à 2,5 moles d'urée par mole de formaldéhyde. Le pH de la solution doit être maintenu entre 7 et 9,5 environ, à l'aide, par exemple, de soude NaOH. La température de la réaction de méthylolurée doit avantageusement être maintenue entre cinquante et quatre-vingts degrés Celsius 20 environ, et, de préférence, entre soixante-cinq et soixante-douze degrés Celsius environ. La teneur en eau doit être environ de huit à vingt-cinq pour cent en poids de la solution. Environ huit pour cent d'eau sont nécessaires pour la dissolution de l'urée. Des teneurs supérieures à vingt-cinq pour cent peuvent être employées, mais sont inutiles, et, 25 puisque cette eau doit être retirée par la suite, il est évidemment souhaitable de ne pas employer une quantité d'eau plus grande qu'il n'est nécessaire. On emploie normalement treize ou quatorze pour cent d'eau pour la préparation de méthylolurée. Il est souvent avantageux de partir d'un concentré aqueux d'urée-formaldéhyde que l'on trouve dans 30 le commerce, et auquel sont ajoutées de l'urée et de l'eau.

Le marc de café obtenu en tant que résidu épuisé de la fabrication de café instantané est d'abord extrait, au moyen d'un procédé d'extraction par solvant, de façon à éliminer le gros de l'huile. L'extraction de l'huile par solvant peut être effectuée de manière 35 connue. Une méthode appropriée d'extraction par solvant est exposée dans "Chemical Process Industries", par Shreve, McGraw Hill, 1967, chapitre 28, pages 527 à 532. Normalement, l'engrais granulaire renfermera des éléments nutritifs de phosphore et de potassium, ainsi que de

l'azote. A cet effet, le marc de café en grande partie exempt d'huile est complètement mélangé à une source de phosphore et de potassium, par exemple à un sel tels que le phosphate monoammonique, le sulfate de potassium et le chlorure de potassium. On peut ajouter, en outre, d'autres sels comme du sulfate d'ammonium et du sulfate ferreux. Les marcs de café doivent être employés en une quantité telle qu'ils représentent environ de dix à cinquante pour cent en poids, vingt à trente-cinq pour cent habituellement, du poids total de la composition d'engrais.

Sitôt terminé le chauffage de la solution de méthylolurée, celle-ci est pulvérisée de façon régulière sur les marcs de café mélangés et sur le phosphore, le potassium et les autres éléments nutritifs tandis qu'on les malaxe. Ceci provoque un gonflement et une agglomération des ingrédients de base de l'engrais. Le malaxage est poursuivi jusqu'à l'obtention d'une mixture homogène. Parvenu à ce point, le marc de café enduit et imprégné, et maintenant granulaire, est acidifié, par exemple au moyen d'une pulvérisation régulière d'acide sulfurique ou phosphorique, de manière à obtenir un pH situé entre 2,0 et 6,5 environ pour condenser les méthylolurées en méthylène urées et réaliser une action "de séchage" sur les granules qui soutiennent l'intégrité des particules sous leur forme granulaire. Dans la fabrication commerciale, cette gamme de pH se situera normalement au-dessus de 4,5. Le matériau granulé est ensuite traité autant qu'il est besoin pour réaliser la condensation finale, et séché entre cent et deux cents degrés Celsius environ pour une teneur en humidité inférieure à deux et demi pour cent.

Le produit séché est alors ramené dans la gamme de grosseur de particule souhaitée au moyen des techniques de classement granulométrique standard. Le produit final possède quinze pour cent au moins, et de préférence, vingt-cinq pour cent au moins, de l'azote total sous une forme insoluble dans l'eau froide. Les proportions d'éléments nutritifs peuvent varier largement pour s'échelonner entre quinze et trente-cinq pour cent en poids de l'engrais sous forme d'azote total, et entre zéro et vingt pour cent en poids de phosphore ou potassium (mesurés sous forme de P_2O_5 et K_2O , respectivement). Normalement, l'azote total doit être de plus de vingt pour cent, si le poids de phosphore ou de potassium est inférieur à dix pour cent.

La technique de l'invention est illustrée par les exemples qui suivent. Sauf mention contraire, toutes les parties et pourcentages sont en poids.

Exemple 1

Un engrais 27-3-3 ($N-P_2O_5-K_2O$) a été confectionné à partir des ingrédients suivants, dans les quantités qui suivent :

| | Ingrédient | Quantité (g) |
|----|-------------------------|--------------|
| 5 | urée | 792,04 |
| | concentré U-F | 307,05 |
| | eau | 99,44 |
| | chlorure de potassium | 105,84 |
| | phosphate monoammonique | 113,98 |
| 10 | marcs de café | 453,59 |
| | H_2SO_4 (24,2 %) | 143,93 |

(Le concentré U-F du présent exemple, et des exemples suivants, était un concentré résineux en vente dans le commerce sous la désignation commerciale UFC-85 et renfermant vingt-cinq pour cent d'urée, soit xante pour cent de formaldéhyde, le complément étant constitué d'eau). L'urée, le concentré U-F et l'eau ont été ajoutés dans un équipement de mélange approprié. Le pH a été réglé et maintenu entre 8,0 et 9,0 à l'aide d'une solution de NaOH, tandis que le mélange était chauffé pendant trente à quarante-cinq minutes à une température de soixante-cinq à soixante-douze degrés Celsius.

Les marcs de café employés dans cet exemple étaient des marcs dont les huiles végétales avaient été extraites jusqu'à un niveau de moins de deux pour cent. Les marcs de café se présentaient sous une forme du genre flocons et ils avaient les caractéristiques physiques suivantes :

| | Masse volumique | |
|----|----------------------|------|
| | (kg/m ³) | % |
| 30 | 392,45 | — |
| | Analyse au crible | |
| | +8 | 0,2 |
| | -8+10 | 0,1 |
| | -10+20 | 14,8 |
| | -20+40 | 62,9 |
| | -40+70 | 1,8 |
| | -70+100 | 7,5 |
| 35 | -100 | 12,7 |

Capacité d'absorption

[kg de solvant/45,36 kg
de matière solide (cent livres)]

| | | |
|---|------------------------|------|
| | eau | 75,3 |
| 5 | hexylène glycol | 22,9 |
| | polymère polybutylène* | 24,2 |

* employé comme agent collant pour engrais et pesticides.

Tandis que le mélange de méthylolurée, ayant un rapport molaire U-F de 2,35/1,0, était chauffé, les marcs de café, le phosphate monoammonique et le chlorure de potassium étaient malaxés jusqu'à ce qu'ils soient entièrement mélangés. A la fin du chauffage du mélange U-F, on le pulvérissait immédiatement, de façon régulière, sur le mélange des ingrédients secs provoquant un gonflement et une agglomération du marc de café. On poursuivait le malaxage jusqu'à ce qu'un mélange homogène ait été obtenu, et c'est alors que l'acide sulfurique était pulvérisé de façon régulière sur le lit d'engrais afin de réaliser un pH de 2,45. Le produit d'engrais était ensuite séché au four à cinquante degrés Celsius durant vingt heures. Le produit était un engrais granulaire coulant librement et dont l'analyse chimique finale était la suivante :

| | | |
|----|-------------------------------|---------|
| 20 | azote total | 27,34 % |
| | AIEF ¹ | 38,92 % |
| | AIEC ² | 11,52 % |
| | P ₂ O ₅ | 2,89 % |
| | K ₂ O | 3,31 % |
| 25 | humidité | 4,03 % |
| | pH | 2,45 |

1 azote insoluble à l'eau froide, en pourcentage de l'azote total ;

2 azote insoluble à l'eau chaude, en pourcentage de l'azote total.

Les pourcentages d'azote insoluble à l'eau froide et à l'eau chaude ont été déterminés au moyen des Numéros de Méthode 2 062 et 2 069, respectivement, de "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", douzième édition 1975.

La masse volumique du produit final était de cinq cent trente-cinq kilogrammes par mètre cube (33,4 livres par pied carré), et son analyse au crible était la suivante ("maille normalisée américaine") :

| | % |
|----------|------|
| | — |
| +8 | 1,1 |
| -8+10 | 9,4 |
| -10+20 | 61,1 |
| 5 -20+40 | 22,1 |
| -40+70 | 5,4 |
| -70+100 | 0,5 |
| -100 | 0,4 |

Exemple 2

10 Une composition d'engrais 25-3-4 a été préparée comme dans l'exemple 1 à partir des ingrédients suivants :

| | Ingrédient | Quantité (g) |
|----|--------------------------------|--------------|
| | urée | 742,25 |
| | concentré U-F | 343,63 |
| 15 | eau | 109,97 |
| | chlorure de potassium | 109,50 |
| | phosphate monoammonique | 118,67 |
| | marcs de café | 453,59 |
| | H ₂ SO ₄ | 32,55 |

20 L'analyse finale du produit d'engrais était la suivante :

| | | |
|----|-------------------------------|---------|
| | azote total | 24,65 % |
| | AIEF | 46,25 % |
| | AIEC | 10,18 % |
| | P ₂ O ₅ | 3,32 % |
| 25 | K ₂ O | 3,69 % |
| | humidité | 5,05 % |
| | pH | 5,05 |

30 Cet exemple démontre que les mêmes caractéristiques d'azote, les mêmes agglomération et expansion de matière que dans l'exemple 1 ont été obtenues, avec un rapport U-F inférieur (2,00/1,0), et une teneur d'analyse d'azote moindre.

Exemple 3

35 Cet exemple montre la préparation d'une composition d'engrais à partir d'un support de marc de café dont les huiles végétales n'ont pas été retirées. La composition a été confectionnée par la méthode de l'exemple 1, en employant un rapport U-F de 2,36/1,0, à partir des ingrédients suivants :

| | Ingrédient | Quantité (g) |
|---|---------------------------|--------------|
| | urée | 613,88 |
| | concentré U-F | 237,76 |
| | eau | 76,74 |
| 5 | chlorure de potassium | 163,65 |
| | phosphate monoammonique | 176,46 |
| | marcs de café | 868,08 |
| | acide sulfurique (24,2 %) | 56,30 |

L'analyse finale du produit d'engrais a été la suivante :

| | | |
|----|-------------|---------|
| 10 | azote total | 15,23 % |
| | AIEF | 34,47 % |
| | AIEC | 16,74 % |
| | humidité | 4,26 % |

Ces résultats font apparaître qu'une capacité d'absorption bien moindre a été obtenue avec les marcs de café conservant leur teneur en huiles végétales, ce qui a pour conséquence un dosage d'azote inférieur dans l'analyse du produit final.

Exemple 4

Le marc de café utilisé dans cet exemple était un marc tel qu'on l'obtiendrait avec une cafetière automatique. Sa forme était granulaire, par opposition à la forme floconneuse des marcs de café provenant du procédé de lyophilisation. Le rapport U-F était de 2,36/1,0. Les ingrédients employés dans la préparation de cet exemple, par la méthode de l'exemple 1, étaient les suivants :

| 25 | Ingrédient | Quantité (g) |
|----|---------------------------|--------------|
| | urée | 132,60 |
| | concentré U-F | 51,35 |
| | eau | 15,58 |
| | chlorure de potassium | 28,28 |
| 30 | phosphate monoammonique | 30,50 |
| | marcs de café | 150,00 |
| | acide sulfurique (24,2 %) | 12,17 |

L'analyse finale du produit d'engrais a été la suivante :

| | | |
|----|-------------|---------|
| 35 | azote total | 16,95 % |
| | AIEF | 29,44 % |
| | AIEC | 12,74 % |
| | humidité | 1,41 % |

Etant donné que ces marcs avaient déjà une forme granulaire, l'effet de granulation et d'expansion du marc de café n'a pas été obtenu comme il l'a été aux exemples 1 à 3. La capacité d'absorption de ces marcs de cafetièrre a été en conséquence beaucoup plus faible que celles des exemples 1 et 2, et approximativement la même que celle de l'exemple 3, dans lequel les huiles végétales n'avaient pas été retirées. Une répétition de cet exemple avec élimination des huiles végétales n'a pas eu pour résultat d'accroître la capacité d'absorption. L'analyse finale a été essentiellement la même que celle dans laquelle les huiles végétales n'avaient pas été éliminées. La grosseur de particule de cette formule à partir de marcs de cafetièrre était trop importante pour une utilisation avec un épandeur classique.

Exemple 5

Le procédé faisant l'objet de l'invention a été utilisé en cycle continu dans une usine-pilote. Un produit d'engrais 25-3-3, N-P-K, avec un rapport molaire urée-formaldéhyde de 2,36 a été préparé en utilisant les vitesses d'écoulement suivantes :

| | | |
|----|-------------------------|------------|
| | urée | 2,72 kg/mn |
| | concentré U-F | 1,05 kg/mn |
| 20 | eau | 0,44 kg/mn |
| | chlorure de potassium | 0,30 kg/mn |
| | phosphate monoammonique | 0,33 kg/mn |
| | marcs de café | 1,76 kg/mn |

L'urée, le concentré U-F et l'eau ont été mesurés à l'intérieur d'une chaudière à chemise de vapeur, agitée durant un temps de rétention de quarante minutes environ à ces vitesses d'écoulement. La température de la chaudière était maintenue à soixante-et-onze degrés Celsius, et le pH réglé à 8,3 à l'aide d'une solution de NaOH. Cette chaudière débordait dans une seconde chaudière de même type et dimension, laquelle était réglée à soixante-cinq degrés Celsius et à un pH de 7,5 afin d'assurer une dissolution complète d'urée.

Le chlorure de potassium, le phosphate monoammonique et le marc de café étaient mesurés sur un transporteur collecteur qui se déversait dans un malaxeur à pales. La solution de méthylolurée provenant de la seconde chaudière était envoyée par pompage vers ce même malaxeur, et pulvérisée sur les matières de malaxage à un tiers environ de la distance de l'entrée de matières solides du malaxeur (deux tiers du parcours depuis l'extrémité de déchargement du malaxeur). De l'acide

sulfurique à une concentration de vingt pour cent était pulvérisé à quatre-vingt-dix-huit millilitres par minute sur le mélange solution méthylolurée/matières solides, à mi-chemin environ du bas du malaxeur, de façon à amorcer la réaction de condensation. La décharge du malaxeur 5 se faisait à un pH de 5,3 environ. Ce système permet qu'un seul malaxeur prémeille les matières solides et assure l'addition des liquides et le mélange.

La sortie du malaxeur était alors un produit granulaire humide. Ce produit était conduit vers un séchoir à courroies fonctionnant à 10 cent quarante-trois degrés Celsius, et ayant un temps de rétention de chauffage de dix-sept minutes environ. Une zone de refroidissement était également utilisée. Le produit sortant du séchoir circulait à travers un circuit standard de criblage-broyage qui le calibrait à une maille américaine -8. On employait un broyeur à tambour et un crible 15 rotatif. L'analyse chimique du produit a donné les résultats suivants :

| | | |
|----|-------------------------------------|--------|
| | azote total | 25,2 % |
| | P ₂ O ₅ libre | 3,1 % |
| | K ₂ O soluble | 3,4 % |
| | AIEF | 28,0 % |
| 20 | AIEC | 12,0 % |
| | pH | 5,8 |
| | humidité | 1,8 % |

Les analyses granulométriques au tamis américain et les masses volumiques du marc de café employé et du produit final ont été les 25 suivantes :

| | <u>Marc de café</u> | | <u>Produit final</u> | |
|----|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|
| | Analyse par tamisage | % | Analyse par tamisage | % |
| | - | - | - | - |
| | +8 | 0,4 | +8 | 1,7 |
| | -8+10 | 0,4 | -8+10 | 14,2 |
| 30 | -10+20 | 21,4 | -10+20 | 49,2 |
| | -20+40 | 29,0 | -20+40 | 22,3 |
| | -40+70 | 23,4 | -40+50 | 6,7 |
| | -70+100 | 2,6 | -50+70 | 3,3 |
| | -100+200 | 7,9 | -70 | 2,6 |
| 35 | -200 | 14,9 | | |
| | Total | 100,0 | Total | 100,0 |
| | Masse volumique | 392,45 kg/m ³ | | 472,55 kg/m ³ |

Exemple 6

Deux échantillons de cent grammes de l'engrais 25-3-3 de l'exemple 5 ont été obtenus. L'un des échantillons a été analysé pour une maille -40 au bout de cinq minutes sur un "rotap", un dispositif d'analyse granulométrique. L'autre échantillon de cent grammes a été disposé avec cinq cents grammes de billes d'acier sur le tamis de maille 40, et également placé sur le "rotap" pendant cinq minutes. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

| | <u>Original</u> | <u>500 g de billes d'acier</u> |
|----|-----------------------|--------------------------------|
| 10 | tamis U.S. -40 13,0 g | 19,0 g |

Des quatre-vingt-sept grammes originaux de maille +40, seuls six grammes, ou sept pour cent, ont été réduits en fines au cours de ce test sévère. Cet exemple démontre la remarquable stabilité physique du produit.

Exemple 7

Le procédé faisant l'objet de l'invention a été utilisé en cycle continu dans une usine-pilote. Un produit d'engrais 22-4-4 N-P-K, ayant un rapport molaire urée-formaldéhyde de 1,6/1,0 a été préparé en utilisant les vitesses suivantes :

| | | |
|----|-------------------------|------------|
| 20 | urée | 1,81 kg/mn |
| | concentré U-F | 1,09 kg/mn |
| | eau | 0,23 kg/mn |
| | chlorure de potassium | 0,38 kg/mn |
| | phosphate monoammonique | 0,41 kg/mn |
| 25 | café | 1,36 kg/mn |
| | sulfate d'ammonium | 1,62 kg/mn |

L'urée, le concentré U-F et l'eau ont été mesurés dans une chaudière à chemise de vapeur, agitée pendant un temps de rétention de cinquante-cinq minutes environ, à ces vitesses d'écoulement. La 30 température de la chaudière a été réglée à soixante-et-onze degrés Celsius environ et le pH à 7,6 à l'aide d'une solution de NaOH. Une seconde chaudière, comme dans l'exemple qui précède, n'était pas nécessaire.

Le reste de cet exemple était identique à l'exemple 5, sauf 35 que du sulfate d'ammonium avait été inclus dans les autres matières solides, et que le pH de la sortie du malaxeur était de 5,6 environ.

L'analyse chimique du produit donnait les résultats suivants :

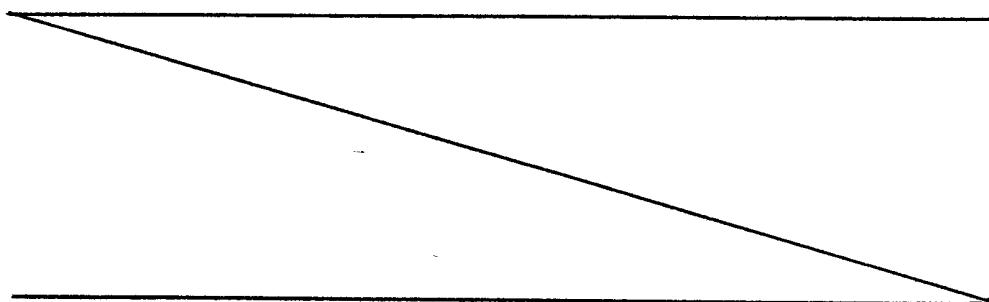
| | | |
|---|-------------------------------------|--------|
| | azote total | 22,8 % |
| | P ₂ O ₅ libre | 4,1 % |
| | K ₂ O soluble | 4,1 % |
| 5 | AIEF | 42,0 % |
| | AIEC | 30,0 % |
| | humidité | 1,2 % |

La granulation ou l'effet d'expansion/d'agglomération avec le marc de café semble résulter de la portion d'eau du mélange résineux de méthylolurées. La résilience de la granulation, c'est-à-dire son aptitude à conserver sa forme granulaire, est attribuée à la présence de la résine dans les marcs de café. Ces conclusions reposent sur une série de résultats d'essais. Lorsque l'eau seule est ajoutée au marc de café, l'effet d'expansion/agglomération se produit comme avec la formule d'engrais. Toutefois, lorsque le marc de café additionné d'eau est soumis au même ordre de conditions de séchage que les formules d'engrais, le marc de café reprend sa forme d'origine. D'autre part, un tel renversement n'intervient pas avec les marcs de café imprégnés de résine qui sont employés dans la préparation d'engrais. Toutefois, lorsque de l'urée est substituée au produit résineux urée-formaldéhyde, les granules tombent en poudre. En outre, lorsque des liquides autres que l'eau sont mélangés aux marcs de café, l'effet de granulation n'est pas obtenu.

Ces résultats sont présentés dans l'exemple qui suit.

25 Exemple 8

Une série de solvants ont été mélangés à cinquante grammes de marc de café afin de déterminer les capacités de granulation et d'expansion des solvants respectifs. Dans les deux derniers échantillons, de l'urée, et ensuite un concentré d'urée-formaldéhyde, ont été ajoutés afin de comparer la résilience des granules après les avoir soumis aux conditions de séchage. Les résultats sont exposés au tableau suivant :



| Echan-tillon | Liquide | Quantité (g) | Résultats |
|--------------|---|-----------------|---|
| 1 | Eau | 59,9 | Agglomération et expansion des particules constatées par l'augmentation du volume de marc. Lorsqu'elles sont mises dans les conditions du séchoir, le volume et les caractéristiques physiques sont revenus à leur forme d'origine. |
| 2 | Méthylcarbitol (monométhyl diéthylène glycol) | 50,0 | Aucune expansion du marc n'est apparue. |
| 3 | Hexylèneglycol | 50,0 | Aucune expansion du marc n'est apparue. |
| 4 | Distillat de pétrole | 50,0 | Aucune expansion du marc n'est apparue. |
| 5 | Méthanol | 50,0 | L'expansion du marc est cinquante pour cent environ de celle obtenue avec l'eau. A repris sa forme d'origine avec la volatilisation du méthanol. |
| 6 | Eau plus Urée (urée dissoute dans l'eau) | 59,9 116,4 | Il s'est produit à la fois une granulation et une expansion du marc. Les particules dilatées étaient très fragiles et tombaient facilement en poussière. |
| 7 | Concentré d'urée-formaldéhyde (résine ayant partiellement réagi, en solution dans l'eau) | 45,3 | Il y a à la fois granulation et expansion de particules avec augmentation de volume de la matière. Les particules étaient tout à fait stables et conservaient la forme granulaire dans les conditions du séchoir. |

Il ressort de ce qui précède qu'un effet d'expansion et de granulation est obtenu avec les marcs de café et que cet effet n'est obtenu et stabilisé que par usage d'eau et du produit de réaction du formaldéhyde. Cet effet semble être unique en son genre avec le système urée-formaldéhyde/eau. L'effet de granulation avec le marc de café n'a pas été obtenu avec une quelconque autre solution étudiée.

Si l'invention a été démontrée à l'aide d'une composition d'engrais simple, elle est pareillement applicable à des produits d'engrais combinés. Dans ce dernier cas, des pesticides liquides ou solides seraient ajoutés au produit d'engrais après que le traitement 5 du produit d'engrais ait été réalisé.

Bien entendu, les exemples de réalisation décrits ne sont nullement limitatifs de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition d'engrais comprenant des granules coulant librement, caractérisée en ce que lesdits granules comprennent du marc de café expansé, sensiblement exempt d'huile, en tant que support, ledit marc de café étant le résidu de grains de café restant après extraction de composants solubles, ledit marc de café étant enduit et imprégné d'un produit de condensation d'urée-formaldéhyde, le rapport urée/formaldéhyde dans ledit produit de condensation s'échelonnant entre une et trois moles d'urée par mole de formaldéhyde, ladite composition possédant au moins quinze pour cent de l'azote total sous une forme insoluble dans l'eau froide.
2. Composition d'engrais selon la revendication 1, caractérisée en ce que le marc de café renferme un maximum de quatre pour cent d'huile.
3. Composition d'engrais selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les granules sont enduits et imprégnés d'au moins un autre ingrédient d'engrais, en plus du produit de condensation d'urée-formaldéhyde.
4. Composition d'engrais selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'autre ingrédient d'engrais est choisi dans le groupe se composant d'un élément nutritif de phosphore, d'un élément nutritif de potassium, de sulfate d'ammonium et de sulfate ferreux.
5. Composition d'engrais selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le marc de café représente de dix à cinquante pour cent en poids du poids total de la composition.
- 25 6. Composition d'engrais selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle possède une teneur en azote total de quinze à trente-cinq pour cent en poids.
- 30 7. Composition d'engrais selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle a au moins vingt-cinq pour cent de l'azote total sous une forme insoluble dans l'eau.
8. Procédé de préparation d'une composition d'engrais, caractérisé en ce qu'il comprend :
 - la production d'une solution aqueuse de méthylolurée à partir d'une solution alcaline renfermant de l'urée et du formaldéhyde, dans laquelle le rapport de l'urée au formaldéhyde s'échelonne entre une et trois moles d'urée par mole de formaldéhyde ;

- la mise en contact de marc de café essentiellement exempt d'huile avec ladite solution aqueuse de méthylolurée, afin de dilater ledit marc de café, et d'enduire et d'imprégnier le marc de café expansé de ladite méthylolurée, le marc de café précité étant le résidu de grains de café restant après extraction des composants solubles ; et

5 - l'acidification de la méthylolurée précitée, tandis qu'elle est enduite et imprégnée sur ledit marc de café, pour former, par la condensation en résultant, un produit de condensation d'urée-formaldéhyde, une composition d'engrais granulaire coulant librement

10 et possédant au moins quinze pour cent de l'azote total sous une forme insoluble dans l'eau froide étant ainsi obtenue.

· 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse de méthylolurée est produite à partir d'une solution alcaline ayant un pH allant de 7 à 9,5.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la solution aqueuse de méthylolurée renferme également de l'urée libre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel ladite méthylolurée est condensée en un produit de condensation urée-formaldéhyde par acidification à un pH allant de 4,5 à 6,5.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que ledit marc de café est mis en contact avec ladite solution aqueuse par pulvérisation de cette solution sur ledit marc de café.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que ledit marc de café expansé, enduit et imprégné du produit de condensation d'urée-formaldéhyde, est chauffé après acidification afin de compléter la condensation et de réduire la teneur en humidité.

30 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que le marc de café est malaxé avec une source nutritive, en plus du produit de condensation d'urée-formaldéhyde, avant mise en contact avec la solution aqueuse de méthylolurée, ladite source nutritive additionnelle étant choisie dans le groupe composé d'un élément nutritif de phosphore, d'un élément nutritif de potassium, de sulfate d'ammonium et de sulfate ferreux.