(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 681 278**

(51) Int. CI.:

A01N 31/02 (2006.01)
A01N 47/28 (2006.01)
A01N 63/02 (2006.01)
A01N 37/46 (2006.01)
A01N 35/02 (2006.01)
A01P 5/00 (2006.01)
C05G 3/02 (2006.01)
C05B 17/00 (2006.01)
C05C 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.02.2008 E 15152863 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2910123**

(54) Título: **Glicerina de biodiesel tratada**

(30) Prioridad:

02.03.2007 US 904672 P
26.06.2007 US 937243 P
26.06.2007 US 937128 P
15.08.2007 US 964913 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2018

(73) Titular/es:

AUBURN UNIVERSITY (100.0%)
215 East Thach Avenue
Auburn, AL 36830, US

(72) Inventor/es:

RODRIGUEZ-KABANA, RODRIGO y
WALKER, ROBERT H.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Glicerina de biodiesel tratada

Antecedentes

El campo de la invención se refiere a subproductos glicerínicos de la producción de combustible biodiesel. En particular, al campo de la invención relacionado con el uso de subproductos glicerínicos tratados de la producción de combustible biodiesel como enmiendas del suelo.

Los combustibles biodiesel (BDF) son importantes fuentes de energía sostenible. Están disponibles comercialmente para su uso como alternativas para la sustitución de combustibles derivados del carbón, petróleo, y otras fuentes de energía fósil que disminuyen rápidamente y no son renovables. Los BDF son normalmente ésteres de ácidos grados con alcoholes simples, principalmente metanol. La producción de ácidos grasos para la fabricación de BDF puede basarse en una reacción de transesterificación de metilato sódico con grasas animales o vegetales, que son ésteres de ácidos con glicerina (1,2,3-propanotriol). Esto es seguido por la separación de glicerina y otras impurezas de los ácidos grasos metilados, normalmente basada en el hecho de que la glicerina tiene una densidad mayor que los ácidos grasos metilados y se hunde en el fondo de una mezcla de reacción por lotes. De este modo el proceso de BDF da como resultado la acumulación de cantidades significativas de glicerina sin purificar como subproducto (es decir, “glicerina BDF”).

La glicerina BDF normalmente contiene aproximadamente 65 – 85% de glicerina y otras impurezas que incluyen acroleína, monoglicéridos, y “compuestos de alto punto de ebullición”. La producción de glicerina de grado comercial, que generalmente es de aproximadamente 90 – 95% de glicerina, requiere la separación de estas impurezas para mercados potenciales. El mayor coste de la purificación y el exceso de glicerina en el mercado mundial hoy en día se traduce en un grave problema de desecho de este subproducto de la fabricación de BDF. La mayor parte de la glicerina sin purificar hoy en día se vende a menudo para quemarse como fuente de energía. El exceso de oferta de glicerina se considera uno de los principales problemas en el desarrollo de la industria de biodiesel y son deseables nuevas composiciones y usos para la glicerina BDF.

E. Ahn et al. en Separation Science and Technolgoy, vol 30, no. 7-9, 1995, páginas 2021-2033, y Kenkyu Hokoku en Chiba-Ken Chikusan Sogo Kenkyu Senta, vol. 6, 2006, páginas 45-54, describen una composición que comprende: glicerina sin purificar obtenida como subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y abono.

El documento DE 103 44 919 A1 describe el uso de glicerina sin purificar obtenida como subproducto de una mezcla de reacción, para producir combustible biodiesel, como herbicida.

Bournay L. et al. en Catalysis Today, vol 106, no. 1-4, (2005-10-15), páginas 190-192, describen la acidificación de la fase de glicerina como una etapa habitual en la producción de glicerina sin purificar.

Los documentos US 5.057.141, WO 99/07221 A1 y US 2006/089263 A1 describen el efecto nematicida de la urea y acroleína.

Elsic C.M. et al. en ASTM International Journal, vol. 4, no. 2007, páginas 1-6, describen el uso de glicerina de la producción de biodiesel como adyuvante de glifosato.

Compendio

Se describen composiciones que se utilizan como composiciones de enmiendas del suelo para controlar plagas del suelo, malezas, o ambas, y comprenden: (a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata: (i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a aproximadamente 4,0 – 6,8 (preferiblemente 5,5 – 6,8, y más preferiblemente 5,8 – 6,5) para obtener una composición neutralizada; y (ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y (b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno soluble en glicerina. En realizaciones adicionales, la composición de glicerina sin purificar se trata además: (iii) realizando una o más etapas que incluyen calentamiento, reflujo, condensación, o destilación de la composición neutralizada; y opcionalmente (iv) separando o recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Las composiciones descritas se pueden utilizar como composiciones de enmiendas del suelo para controlar plagas del suelo, malezas, o ambas. En algunas realizaciones, las plagas del suelo son nematodos parásitos tales como *Rotylenchulus reniformes*. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden ser eficaces para reducir poblaciones de nematodos parásitos en suelo abonado en al menos aproximadamente 50% (preferiblemente en al menos 60%, 70%, 80%, ó 90%) cuando se aplican a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo (u opcionalmente a una tasa superior a 2 ml/kg de suelo, 3 ml/kg de suelo, o 4 ml/kg de suelo). En otras realizaciones, las composiciones descritas pueden no tener un efecto significativamente perjudicial sobre nematodos beneficiosos. Por

ejemplo, en algunas realizaciones las composiciones descritas no reducen los nematodos microbívoros beneficiosos en suelo abonado en más de aproximadamente 50% (preferiblemente en no más de 40%, 30%, 20% ó 10%) cuando se aplican a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo (u opcionalmente a una tasa superior a 2 ml/kg de suelo, 3 ml/kg de suelo, ó 4 ml/kg de suelo).

La glicerina sin purificar, utilizada para preparar las composiciones descritas, se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel (por ejemplo, una mezcla de reacción para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos mediante transesterificación). La mezcla de reacción para producir combustible biodiesel puede incluir: (a) grasa animal, aceite vegetal, o una mezcla de los mismos; (b) una base, en donde la mezcla de reacción tiene un pH de al menos aproximadamente 11; y (c) un alcohol. Las bases adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, hidróxidos metálicos (por ejemplo, NaOH y KOH), alcóxidos metálicos (por ejemplo, $NaOCH_3$ y $KOCH_3$), y sus mezclas. En algunas realizaciones, la base es una sal potásica (por ejemplo, KOH, $KOCH_3$, o sus mezclas). Los alcoholes adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, alcoholes alifáticos tales como metanol, etanol, o una mezcla de los mismos.

La glicerina sin purificar, utilizada para preparar las composiciones descritas, incluye glicerina (por ejemplo, a una concentración de aproximadamente 65-85%) y puede incluir componentes adicionales, que pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos enálicos (por ejemplo, acroleína o “2-propenal”), glicéridos residuales (por ejemplo, monoglicéridos), y compuestos volátiles residuales (por ejemplo, alcohol tal como metanol o etanol). La glicerina sin purificar se trata normalmente antes de ser utilizada para preparar las composiciones descritas. Antes de ser tratada, la glicerina sin purificar puede tener un pH básico (por ejemplo, superior a al menos aproximadamente 11 ó 12). Después de ser tratada, la glicerina sin purificar tendrá un pH inferior, de 4,0 a 6,8 (preferiblemente 5,5 – 6,8, y más preferiblemente 5,8 – 6,5). La glicerina sin purificar tratada incluye glicerina (por ejemplo, a una concentración de aproximadamente 65-85%) y puede incluir componentes adicionales, que pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos enálicos o cantidades enriquecidas de compuestos enálicos (por ejemplo, acroleína o “2-propenal”), cantidades reducidas de glicéridos residuales (por ejemplo, monoglicéridos), y cantidades reducidas de compuestos volátiles residuales (por ejemplo, alcohol tal como metanol o etanol).

En algunas realizaciones, el pH de la glicerina sin purificar se ajusta añadiendo un ácido a la glicerina sin purificar. Los ácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos orgánicos tales como ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valórico, o sus mezclas), ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, o sus mezclas), o mezclas de ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos. Los ácidos adecuados pueden incluir ácidos polihidroxicarboxílicos (por ejemplo, ácido cítrico). En algunas realizaciones, el ácido es una mezcla de un ácido orgánico y un ácido inorgánico, tal como una mezcla de ácido propiónico y ácido fosfórico (preferiblemente en una relación de aproximadamente (3-1):1 o en una relación de aproximadamente 2:1).

Las composiciones descritas se pueden preparar a partir de glicerina sin purificar que incluye, como componente adicional, un compuesto enálico tal como acroleína (es decir, 2-propenal). La glicerina sin purificar se puede tratar para aumentar la cantidad de compuestos enálicos presentes en la glicerina sin purificar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la glicerina sin purificar se puede tratar calentando la glicerina sin purificar a aproximadamente 200-300°C. En otras realizaciones, la glicerina sin purificar se puede tratar haciendo reaccionar la glicerina sin purificar con bisulfato sódico o bisulfato potásico. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden incluir al menos aproximadamente 1% de acroleína (preferiblemente al menos aproximadamente 2%, 3%, 4%, ó 5% de acroleína).

En algunas realizaciones, la glicerina sin purificar se trata opcionalmente realizando una o más etapas tales como calentamiento, reflujo, condensación, y destilación. Después el pH de la glicerina sin purificar se ajusta a 4,0 – 6,8 (preferiblemente 5,5 – 6,8, y más preferiblemente 5,8 – 6,5) para obtener una composición neutralizada; y se separa cualquier precipitado sólido formado en la composición neutralizada; opcionalmente, la composición neutralizada puede calentarse a una temperatura superior a aproximadamente 80°C (preferiblemente superior a aproximadamente 85°C o superior a aproximadamente 90°C) a vacío. Una fracción de destilado volátil se puede separar de la composición así calentada, dejando una fracción retenida. En otras realizaciones, la fracción retenida puede calentarse, someterse a reflujo, condensarse o destilarse, por ejemplo calentando la fracción retenida a una temperatura de aproximadamente 200-300°C (preferiblemente aproximadamente 220 - 250°C) durante al menos aproximadamente 30 minutos (preferiblemente durante al menos 60 – 90 minutos), obteniéndose de este modo una composición de glicerina sometida a reflujo. La composición de glicerina sometida a reflujo, opcionalmente se puede calentar a temperaturas que varían de aproximadamente 40 - 250°C y se pueden recoger uno o más destilados. En algunas realizaciones se recoge un destilado en donde el destilado tiene un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 50 - 100°C. La glicerina sometida a reflujo y destilados recogidos pueden tener una concentración enriquecida de compuestos enálicos (por ejemplo, al menos aproximadamente 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10% ó 15% de acroleína).

La composición descrita se utiliza como enmiendas del suelo. La composición incluye una composición tratada de glicerina sin purificar y una fuente de nitrógeno soluble en glicerina. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen una composición tratada de glicerina sin purificar y una fuente de nitrógeno y tienen una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de aproximadamente (22,4-5,6):1, y preferiblemente aproximadamente (16,8-11,2):1. Las fuentes de nitrógeno pueden incluir fuentes de nitrógeno orgánico, fuentes de nitrógeno

inorgánico, o una mezcla de las mismas. Las fuentes de nitrógeno orgánico adecuadas pueden incluir, pero no se limitan a, urea, caseína, y sus mezclas. Las fuentes adecuadas de nitrógeno inorgánico pueden incluir, pero no se limitan a, sales amónicas (por ejemplo, sulfato amónico), sales de nitrito, sales de nitrato (por ejemplo, nitrato potásico o nitrato amónico), y sus mezclas. Preferiblemente, la fuente de nitrógeno puede ser fácilmente asimilada por las plantas cuando las composiciones descritas se utilizan como enmiendas del suelo. La fuente de nitrógeno se puede añadir a la composición de glicerina tratada como un sólido o como una disolución.

Las composiciones descritas pueden incluir componentes adicionales que son adecuados como enmiendas del suelo. Por ejemplo, las composiciones descritas pueden incluir componentes adicionales tales como plaguicidas (por ejemplo, nematocidas, insecticidas, fungicidas, y herbicidas), fertilizantes, o ambos. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen una composición tratada de glicerina sin purificar y además incluyen un compuesto de azufre.

También se describen métodos para preparar las composiciones descritas. Los métodos descritos incluyen las etapas de (i) ajustar el pH de una composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 (preferiblemente 5,5 – 6,8, y más preferiblemente 5,8 – 6,5) para obtener una composición neutralizada, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel; y (ii) separar un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar. La composición tratada de glicerina sin purificar se utiliza como una composición de enmienda del suelo o además opcionalmente se puede tratar (por ejemplo, someterse a calentamiento, reflujo, condensación, o destilación) o además se puede combinar con ingredientes adicionales (por ejemplo, una fuente de nitrógeno). En algunas realizaciones, la composición de glicerina sin purificar se trata además: (iii) realizando una o más etapas tales como calentamiento, reflujo, condensación, y destilación de la composición neutralizada; y opcionalmente (iv) separando o recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar, adecuada para usar como una composición de enmienda del suelo. En otras realizaciones, adicionalmente la composición tratada de glicerina sin purificar se combina con una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de aproximadamente (22,4-5,6):1, y preferiblemente de aproximadamente (16,8-11,2):1.

También se describen métodos para controlar plagas del suelo, malezas, o ambos. Los métodos pueden incluir aplicar las composiciones descritas como una composición líquida de enmienda del suelo a una tasa de aplicación de al menos 1 ml/kg de suelo (opcionalmente a una tasa de aplicación de al menos 2 ml/kg de suelo, 3 ml/kg de suelo, o 4 ml/kg de suelo). Las tasas de aplicación seleccionadas pueden alcanzar una concentración eficaz de acroleína en el suelo para controlar plagas, malezas, o ambas (por ejemplo, al menos aproximadamente 25 mg de acroleína/kg de suelo, 50 mg de acroleína/kg de suelo, 100 mg de acroleína/kg de suelo, 200 mg de acroleína/kg de suelo, ó 300 mg de acroleína/kg de suelo). La composición de enmienda del suelo comprende una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata: (i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 (preferiblemente 5,5 – 6,8, y más preferiblemente 5,8 – 6,5) para obtener una composición neutralizada; y (ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar. Opcionalmente, la composición de glicerina sin purificar se puede tratar adicionalmente (iii) realizando una o más etapas tales como calentamiento, reflujo, condensación, y destilación de la composición neutralizada; y opcionalmente (iv) separando o recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar. La enmienda del suelo comprende además una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina; en donde la composición de enmienda del suelo tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1, y preferiblemente de (16,8-11,2):1.

Descripción detallada

La presente invención se describe en la presente memoria usando varias definiciones, tal como se expone a continuación y a lo largo de la solicitud.

A menos que se especifique de otro modo, los términos “un” o “una” significan “uno(a) o más”.

Como se usan en la presente memoria, “aproximadamente” y “sustancialmente” se entenderán por los expertos en la técnica y variarán en cierta medida en el contexto en que se usan. Si hay usos del término que no están claros para los expertos en la técnica dado el contexto en que se usa, “aproximadamente” significará hasta más o menos el 10% del término particular y “sustancialmente” significará más de más o menos el 10% del término particular.

Como se usa en la presente memoria, “glicerina sin purificar”, “glicerina biodiesel”, “glicerina de combustible biodiesel”, “glicerina BDF”, o “bioglicerina” se refiere a una composición de glicerina que se obtiene como un subproducto de una reacción para producir combustible biodiesel (BDF), y que puede tratarse adicionalmente o dejarse sin tratar. La reacción para producir BDF puede incluir una reacción de transesterificación o reacción de alcoholisis que se produce en una mezcla de reacción básica (por ejemplo, que tiene un pH superior a aproximadamente 11) que comprende triglicéridos (por ejemplo, que están presentes en grasas o aceites animales o vegetales) y alcohol (por ejemplo, metanol o etanol). La mezcla de reacción puede producir ésteres alquílicos de

ácidos grasos (por ejemplo, ésteres metílicos de ácidos grasos) y glicerina. Como se usa en la presente memoria, "glicerina" o "glicerol" se refiere al compuesto 1,2,3-propanotriol.

Las composiciones descritas pueden incluir composiciones líquidas. A menos que se indique de otro modo, las concentraciones porcentuales se refieren a porcentaje sobre la base de volumen/volumen.

Los compuestos descritos se pueden utilizar como enmiendas del suelo. La glicerina es no solamente una buena fuente de carbono para algunos microorganismos del suelo, sino que la glicerina BDF también contiene acroleína, potencialmente un componente deseable en el desarrollo de enmiendas orgánicas basadas en glicerina. El calentamiento de la glicerina a altas temperaturas da como resultado la deshidratación, reestructuración y formación de compuestos enálicos tales como la acroleína (es decir, "2-propenal") (Merck Index. 1989. 11th Edition. Merck & Co., Inc. Rahwayt, J. J. U.S.A.; y Whitmore, F. C. 1951. Orgnic Chemistry. Vol. 1. Dover Publications, Inc. New York). La acroleína es un compuesto tóxico registrado para usar en el control de malezas acuáticas (Meister Pro. 2006. Crop Protection Handbook. Moister Media, Willoughby, OH). Investigaciones en la Universidad de Auburn han demostrado que la acroleína tiene actividades fungicidas y nematocidas en experimentos de invernadero y de campo (Belcher, J. L., R. H. Walker, R. Rodriguez-Kabana, E. Guertal, y L. E. Simmons, 2005, Proceedings Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, (Actas de la Conferencia Anual Internacional sobre Investigación en Alternativas al Bromuro de Metilo y Reducciones de Emisiones), 31 de Octubre – 3 de Noviembre, 2004, San Diego, California, Artículo No. 24; Belcher, J. L., R. H. Walker, y K Rodriguez-Kabana, 2004, Proceedings Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, 31 de Octubre – 3 de Noviembre, 2004, Orlando, Florida, Artículo No. 23; Rodriguez-Kabana *et al.*, Solicitud de Patente de EE.UU. No. 11/260.771, presentada el 27 de Octubre, 2005; Rodriguez-Kabana, R, L. J.. Simmons, R. H. Walker, E. A. Guertal, & D. H. Teem, 2004, Proceedings Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, 31 de Octubre – 3 de Noviembre, 2004, Orlando, Florida. Artículo No. 22; Rodriguez-Kabana, R., E. A. Guertal, R. H. Walker, y D. H. Teem, 2003, Proceedings Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Nov. 3-6, 2003, San Diego, CA, páginas 51-1 a 51-7).

Las composiciones descritas pueden incluir compuestos enálicos. Los compuestos enálicos pueden incluir productos de deshidratación de compuestos de glicerol. Como se usa en la presente memoria, los compuestos enálicos incluyen 2-propenal (es decir, acroleína) y sus polímeros. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden incluir al menos aproximadamente 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 10%, ó 15% de 2-propenal y sus polímeros.

Las composiciones descritas se pueden usar como enmiendas del suelo que muestran actividad fertilizante. Por ejemplo, las composiciones descritas pueden incluir uno o más de potasio, fósforo, y nitrógeno asimilables. En algunas realizaciones, la composición de glicerina tratada se prepara a partir de una composición de glicerina sin purificar que se obtiene de una reacción de transesterificación en la que se usa una sal de potasio como un catalizador o un agente alcalinizante (por ejemplo, KOH o $KOCH_3$). En otras realizaciones, la composición de glicerina sin purificar se trata con un ácido que contiene fósforo (por ejemplo, ácido fosfórico o ácido fosforoso). Incluso en otras realizaciones, se puede añadir una fuente de nitrógeno a la composición de glicerina tratada para proporcionar una composición de enmienda del suelo que tiene una relación C:N adecuada.

La incorporación de materia orgánica al suelo con la apropiada relación C:N es uno de los mejores métodos para suprimir nematodos fitoparásitos y otras plagas del suelo. Se ha demostrado repetidamente que la estimulación de las actividades microbianas en el suelo después de la incorporación de enmiendas orgánicas da como resultado el control de nematodos fitoparásitos, varios hongos fitopatógenos e incluso algunos insectos y malezas. (Rodriguez-Kabana, R, y M. H. Pope, Nematropica 11: 175-186 (1986); Rodriguez-Kabana, R., G. Morgan-Jones, y T. Chet. 1987. Plant and Soil 100: 237-247; Stirling, G. K1991. Biological control of plant parasitic nematodes: progress, problem and prospects (Control biológico de nematodos fitoparásitos: progreso, problema y perspectivas). Wallingford, Oxon, UK, CAB International, pp. 282).

Se han realizado considerables investigaciones para la preparación de enmiendas orgánicas basadas en desechos agrícolas y otros subproductos de actividades humanas, por ejemplo, estiércol de pollo y otros, aguas residuales y otras basuras urbanas, con el fin de desechar estos materiales de una manera ambientalmente aceptable (Stirling, 1991). En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen una fuente de nitrógeno que puede ser una fuente de nitrógeno orgánico o una fuente de nitrógeno inorgánico. La fuente de nitrógeno es soluble en glicerina. Las composiciones descritas pueden tener una relación C:N adecuada (por ejemplo, una relación C:N que es aproximadamente (22,4-5,6):1 a aproximadamente (16,8-11,2):1).

Como se usa en la presente memoria, la frase "cantidad eficaz" o "tasa eficaz" significará la cantidad o tasa que proporciona la respuesta específica para la que se aplica la composición en un número significativo de aplicaciones. Las composiciones descritas pueden incluir una cantidad eficaz de las composiciones de glicerina tratadas para lograr un efecto plaguicida (por ejemplo, un efecto nematocida, fungicida, herbicida, o insecticida) cuando se aplican con una tasa de aplicación dada. En algunas realizaciones, las composiciones de glicerina tratadas pueden incluir compuestos enálicos (por ejemplo, 2-propenal). En la solicitud de patente de EE.UU. No. 11/260.771) se describen cantidades eficaces de compuestos enálicos (por ejemplo, 2-propenal) y tasas de aplicación eficaces para las composiciones que comprenden compuestos enálicos para controlar plagas y malezas.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen 2-propenal y se aplican al suelo como una enmienda a una tasa de aplicación que alcanza una concentración efectiva de 2-propenal de al menos aproximadamente 25 mg/kg de suelo (o al menos aproximadamente 50 mg/kg de suelo, 100 mg/kg de suelo, 200 mg/kg de suelo, ó 300 mg/kg de suelo). Las composiciones descritas se pueden utilizar para controlar una o más plagas (por ejemplo nematodos parásitos, hongos, y malezas). En algunas realizaciones, las composiciones descritas se aplican al suelo a una tasa dada (por ejemplo, aproximadamente 1 ml/kg de suelo, aproximadamente 2 ml/kg de suelo, aproximadamente 3 ml/kg de suelo, o aproximadamente 4 ml/kg de suelo) y reducen la población de plagas en el suelo (por ejemplo, nematodos parásitos medidos por el número de plagas/ml de suelo) en al menos aproximadamente 50% (o al menos aproximadamente 60%, 70%, 80%, ó 90%). En otras realizaciones, las composiciones descritas no reducen significativamente la población de nematodos beneficiosos presentes en el suelo (por ejemplo, microbívoros), en donde las composiciones descritas se aplican al suelo a una tasa dada (por ejemplo, aproximadamente 1 ml/kg de suelo, aproximadamente 2 ml/kg de suelo, aproximadamente 3 ml/kg de suelo, o aproximadamente 4 ml/kg de suelo) y no reducen la población de nematodos beneficiosos del suelo en más de aproximadamente 50% (o no más de aproximadamente 40%, 30%, 20%, ó 10%).

Realizaciones ilustrativas

La siguiente lista de realizaciones es ilustrativa y no pretende limitar el alcance del tema reivindicado.

Realización 1. Una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo la composición: (a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata: (i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y (ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y (b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1, preferiblemente (16,8-11,2):1.

Realización 2. La composición de enmienda del suelo de la realización 1, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (iii) calentando la composición neutralizada; y (iv) separando una fracción de destilado volátil de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 3. La composición de enmienda del suelo de la realización 2, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (v) sometiendo a reflujo la composición neutralizada; y (vi) destilando y recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 4. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-3, en donde las plagas del suelo son nematodos parásitos.

Realización 5. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-4, en donde la composición es eficaz para reducir nematodos parásitos en al menos aproximadamente 50% cuando se aplica a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo.

Realización 6. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-5, en donde la composición no reduce los nematodos microbívoros en más de aproximadamente 50% cuando se aplica a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo.

Realización 7. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-6, en donde la mezcla de reacción para producir combustible biodiesel comprende: (a) grasas o aceites animales o vegetales, o una mezcla de los mismos; (b) una base, en donde la mezcla de reacción tiene un pH de al menos 11; y (c) un alcohol.

Realización 8. La composición de la realización 4, en donde la base se selecciona del grupo que consiste en NaOH, KOH, $NaOCH_3$ y $KOCH_3$.

Realización 9. La composición de la realización 4, en donde el alcohol es metanol o etanol.

Realización 10. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-9, en donde antes de ser tratada, la composición de glicerina sin purificar comprende: (a) aproximadamente 65-85% de glicerina; (b) acroleína; (c) monoglicéridos; y (d) alcohol; y la composición de glicerina sin purificar tiene un pH superior a aproximadamente 11.

Realización 11. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-10, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende: (a) 65-85% de glicerina; y (b) acroleína; y (c) no más de aproximadamente 10% de monoglicéridos (preferiblemente no más de 8%, 6%, 4%, ó 2% de monoglicéridos).

Realización 12. La composición de la realización 2, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende: (a) 65-85% de glicerina; y (b) acroleína; y (c) no más de 15% de alcohol (preferiblemente no más de 10% ó 5% de alcohol).

Realización 13. La composición de la realización 3, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende: (a) 65-85% de glicerina; y (b) al menos 5% de acroleína (preferiblemente al menos 10% ó 15% de acroleína).

Realización 14. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-13, en donde el ajuste del pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 comprende añadir un ácido a la composición.

Realización 15. La composición de la realización 14, en donde el ácido es un ácido orgánico.

Realización 16. La composición de la realización 14, en donde el ácido orgánico es un ácido carboxílico.

Realización 17. La composición de la realización 16, en donde el ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, o una mezcla de los mismos.

Realización 18. La composición de la realización 14, en donde el ácido orgánico es un ácido polihidroxicarboxílico.

Realización 19. La composición de la realización 18, en donde el ácido polihidroxicarboxílico es ácido cítrico.

Realización 20. La composición de la realización 14, en donde el ácido es un ácido inorgánico.

Realización 21. La composición de la realización 20, en donde el ácido inorgánico es ácido fosfórico o ácido sulfúrico (preferiblemente ácido fosfórico).

Realización 22. La composición de la realización 14, en donde el ácido es una mezcla de un ácido orgánico y un ácido inorgánico.

Realización 23. La composición de la realización 2, en donde el calentamiento comprende calentar la composición neutralizada a una temperatura de al menos 80°C (preferiblemente al menos 80°C ó 90°C) a vacío, preferiblemente al menos 500 mm de Hg (19 pulgadas de Hg), 600 mm de Hg (23 pulgadas de Hg), ó 700 mm de Hg (27 pulgadas de Hg).

Realización 24. La composición de la realización 3, en donde el reflujo comprende calentar la composición neutralizada a una temperatura de 200-350°C (preferiblemente a una temperatura de 200-300°C ó 220-250°C) a través de un condensador; y la destilación comprende calentar la composición neutralizada y recoger destilados a través de un intervalo de temperatura de 40-250°C.

Realización 25. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-24, en donde la fuente de nitrógeno es una fuente de nitrógeno orgánico (por ejemplo, urea, caseína, o una mezcla de los mismos).

Realización 26. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-25, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además haciendo reaccionar la composición con bisulfato sódico o bisulfato potásico.

Realización 27. La composición de cualquiera de las realizaciones 1-26, que comprende además azufre.

Realización 28. Un método para preparar una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo el método la combinación de: (a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata: (i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y (ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y (b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1, preferiblemente (16,8-11,2):1.

Realización 29. La método de la realización 28, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (iii) calentando la composición neutralizada; y (iv) separando una fracción de destilado volátil de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 30. El método de la realización 29, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (v) sometiendo a reflujo la composición neutralizada; y (vi) destilando y recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 31. Un método para preparar una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo el método: (a) ajustar el pH de una composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel; (b) separar un precipitado insoluble de la composición neutralizada, obteniéndose de este modo una composición tratada de glicerina sin purificar; y (c) combinar una cantidad eficaz de la composición tratada de glicerina sin purificar y una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina de manera que la composición tenga una relación molar de carbono total a nitrógeno

total (C:N) de (22,4-5,6):1, preferiblemente (16,8-11,2):1.

Realización 32. El método de la realización 31, que comprende además calentar la composición neutralizada; y separar una fracción de destilado volátil de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 33. El método de la realización 32, que comprende además someter a reflujo la composición neutralizada; y destilar y recoger una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 34. Un método para controlar plagas del suelo, que comprende aplicar una composición líquida de enmienda del suelo a una tasa de aplicación de al menos 1 ml/kg de suelo, comprendiendo la composición de enmienda del suelo: (a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata: (i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y (ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y (b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1, preferiblemente (16,8-11,2):1.

Realización 35. El método de la realización 34, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (iii) calentando la composición neutralizada; y (iv) separando una fracción de destilado volátil de la composición neutralizada; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización 36. El método de la realización 35, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata además: (v) sometiendo a reflujo la composición neutralizada; y (vi) destilando y recogiendo una fracción de destilado volátil; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no pretenden limitar el alcance del tema reivindicado.

Ejemplo 1 – Neutralización de producto de glicerina sin purificar (CGP) de la producción de biodiesel

Se produce un producto de glicerina sin purificar (CGP) a partir de una reacción de transesterificación entre metilato sódico (o potásico) y aceites o grasas vegetales o animales (es decir, ésteres glicerínicos de ácidos grasos). La reacción de transesterificación produce biodiesel (es decir, ésteres metílicos de los ácidos grasos) y aproximadamente 12-14% de CGP. El pH del CGP está normalmente en el intervalo de 11,5 – 12,5 y lo más habitualmente es 12,00. El uso del CGP en la agricultura requiere una disminución del pH dentro de un nivel aceptable para la adición al suelo (por ejemplo, un pH de aproximadamente 5,8 – 6,5).

Procedimiento. Se obtuvo CGP de Alabama Biodiesel Corporation, Moundville, AL, productores de biodiesel a partir de aceite de soja de calidad alimentaria. En el procedimiento típico de laboratorio, se añaden 32 ml de ácido propiónico lentamente en alícuotas de 5 – 8 ml mientras se agitan en 500 ml filtrados y transparentes de CGP. Se alcanza un pH final de 6,5. Durante el proceso de neutralización, cuando el pH se acerca a aproximadamente 8,00, se observa una turbidez debido a la precipitación de ácidos grasos libres de cadena larga. Estos ácidos están presentes en el aceite vegetal o pueden formarse durante la reacción de transmetilación – los ácidos reaccionan con cationes Na^+ o K^+ para formar sales de ácidos grasos (es decir, jabones). Al permanecer durante la noche (10 – 14 horas) a temperatura ambiente (20 - 23°C), los jabones flotan en la superficie de la mezcla neutralizada y se separan de la bioglicerina subyacente transparente y neutralizada (NBG). La cantidad de jabón recogido asciende a aproximadamente 10 – 15% del volumen final cuando se usa ácido propiónico.

Otros ácidos que se pueden usar y la cantidad necesaria para la neutralización (paréntesis) de 500 ml de CGP a pH 6,5 son: ácido acético glacial (17 ml); ácido butírico (30 ml); ácido valérico (38 ml); ácido cítrico (19 g); ácido sulfúrico al 96% (7 ml); ácido fosfórico al 85% (14 ml). La cantidad de jabón formado varía considerablemente entre los ácidos. Los ácidos orgánicos preferidos son ácido acético y ácido propiónico. El ácido inorgánico preferido es ácido fosfórico. Se prefiere una mezcla 2:1 de (ácido propiónico):(ácido fosfórico) cuando se va a usar NBG como una enmienda orgánica para el suelo – proporcionando el ácido fosfórico el fósforo necesario para el metabolismo microbiano y el crecimiento de las plantas.

La NBG así preparada se puede añadir directamente al suelo para el control de nematodos y otras plagas del suelo. (Ver el Ejemplo 4 y las Figuras 1-3 y 10-12). Normalmente contiene por volumen: glicerina (~73%), compuestos volátiles recuperables (~23%), y compuestos volátiles irrecuperables (4%). La cantidad de glicerina y compuestos volátiles variará con el tipo de aceite o grasa usada para producir biodiesel y el ácido usado para neutralizar el CGP.

Ejemplo 2 – Separación de componentes volátiles de la bioglicerina neutralizada (NBG)

La bioglicerina neutralizada (NBG) contiene cantidades significativas de compuestos volátiles que preferiblemente se

separan antes de la reducción térmica de la glicerina (es decir, reflujo) y de la formación de acroleína (es decir, 2-propenal) y compuestos enálicos relacionados, con propiedades pesticidas. (Ver la solicitud de patente de EE.UU. no. 11/260.771 pendiente, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia en su integridad).

Procedimiento. 500 ml de NBG se colocan en un matraz de fondo redondo de 2 L que se conecta a un evaporador rotativo (Evapotec, Haaken Buchler) y se sumerge en un baño de agua preparado con agua a 90°C. El matraz se hace girar después a 200 rpm y se aplica vacío a - 700 mm de Hg (-27 pulgadas de Hg) mientras que pasa agua fría (5°C) a través de las bobinas del condensador. Los compuestos volátiles se recogen en un matraz de fondo redondo de 1 L unido al fondo de la sección del condensador del aparato. La operación se detiene después de 30 min aproximadamente cuando se recoge 95-98% de los compuestos volátiles. La glicerina en el matraz de 2 L está ahora esencialmente libre de compuestos de bajo punto de ebullición y está lista para el reflujo y la reducción térmica y la destilación. Los compuestos volátiles recogidos consisten en metanol, y ácido propiónico residual, ésteres, y compuestos de identidad desconocida que huelen a trementina.

Ejemplo 3 – Reflujo y destilación de bioglicerina neutralizada (NBG)

La condensación y reducción de la glicerina se produce en la naturaleza durante la combustión de grasas y aceites. El proceso da como resultado la formación de acroleína (es decir, 2-propenal) y sus polímeros. Estos compuestos enálicos, debido a su doble enlace conjugado con el grupo aldehído, son muy reactivos y tienen un amplio espectro de intensas actividades plaguicidas (malezas, nematodos, hongos … etc.). La reducción y condensación de la glicerina puede ser catalizada por ácidos fuertes (especialmente H_2SO_4 o $NaHSO_4$). El ácido, sin embargo, puede no ser necesario si la glicerina se calienta a temperaturas de aproximadamente 200-300°C. De esta manera, es posible enriquecer la “NBG separada de componentes volátiles” de su contenido de acroleína y aumentar sus propiedades plaguicidas. “NBG separada de componentes volátiles” se refiere a NBG que tiene compuestos volátiles reducidos tras haber realizado el método descrito en el Ejemplo 2.

Procedimiento. Etapa 1. Se colocan 500 ml de NBG separada de componentes volátiles, en un matraz de fondo redondo de 2 L en un calentador variable Barnstead Magnistir y se calienta a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 15-20 min mientras se agita vigorosamente. Esta etapa ayuda a reducir o eliminar cualquier agua residual. Luego se coloca un condensador de tipo Liebig en posición vertical en el cuello del matraz de 2 L, se pasa agua fría (aproximadamente 5-10°C) a través del condensador y la temperatura se aumenta gradualmente a 220-250°C aproximadamente; el líquido que así está siendo refluido se mantiene agitado vigorosamente durante aproximadamente 60-90 min mientras se manipula la temperatura para evitar la formación de espuma. Al final del periodo de reflujo, la temperatura se reduce lentamente a menos de aproximadamente 40°C y el condensador se retira cuidadosamente. En el matraz debe estar presente un líquido marrón a oscuro con un vapor acre lacrimógeno (que produce lágrimas).

Etapa 2. El matraz de 2 L con glicerina reducida de la etapa 1 y todavía en el calentador, se conecta ahora a un aparato de destilación de columna simple. La temperatura se aumenta gradualmente y los destilados se recogen a través de un intervalo de temperatura [T] de aproximadamente $40 \leq T < 250$°C. La fracción destilada se puede añadir directamente al suelo para el control de nematodos y otras plagas del suelo. (Ver el Ejemplo 4 y Figuras 4-9).

Comentarios. La separación de jabones tras la neutralización de CGP puede ser esencial para evitar la formación de espuma excesiva. El pH de la NBG separada de componentes volátiles debe estar preferiblemente en el lado ácido, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4,5 – 5,5. Si fuese necesario, esto se puede lograr ajustando el pH con H_3PO_4. La composición química de los diversos destilados es bastante variada y en este punto no se dilucida por completo. Todos contienen algo de acroleína con la mayor parte de este compuesto destilando en el intervalo de aproximadamente 50-100°C. Se asume que los destilados de mayor punto de ebullición son polímeros del compuesto así como otras entidades desconocidas químicamente reducidas.

Ejemplo 4 – Uso de productos tratados de glicerina sin purificar como enmiendas del suelo

Objetivo 1- Se establecerán experimentos de invernadero factoriales para determinar la eficacia de la glicerina que contiene concentraciones crecientes de acroleína para control del nematodo reniforme (*Rotylenchulus reniformes),* y del marchitamiento fúngico común y hongos de enfermedades de plántulas (*Rhizoctonia solani*, y especies de *Pythium* y *Fusarium*). Los suelos para estos experimentos estarán infestados de forma natural con los patógenos y se obtendrán de campos que se sabe que están infectados con nematodos u hongos. En cada experimento, el suelo húmedo (60% de capacidad de campo) se repartirá en cantidades de 1 kg contenidas en macetas cilíndricas de PVC de 1 L con fondos de pantalla no metálicos de malla de 1 mm. Las mezclas de glicerina-acroleína se suministrarán mediante inmersión en disoluciones acuosas de 100 ml/maceta (equivalente a 1 acre (4.047 m^2)-pulgada (25,4 mm) de agua). Inmediatamente después del tratamiento, las macetas se cubrirán con bolsas de poli(etileno) (2 mil (0,0508 mm)) y se colocarán en un banco de invernadero. Las bolsas se retirarán después de 2 semanas y se tomarán muestras de suelo para análisis nematológicos mediante la técnica de incubación de ensaladera (Rodriguez-Kabana & Pope, Nematropica 11:175-186 (1987)). Se plantará soja “Hutchenson” (susceptible al nematodo reniforme) (5 semillas/maceta) y se dejará crecer durante 6 semanas, cuando se retirarán las plantas y se recopilarán datos sobre: número de plantas supervivientes, fitotoxicidad, y parámetros de crecimiento de plantas (altura de brotes y pesos de brotes y raíces) y poblaciones de nematodos en el suelo y sistemas de raíces

(incubación de ensaladera).

En experimentos con patógenos fúngicos, 20 semillas de gloria de la mañana anual (mezcla de semillas de *Ipomoea hederacea* e *I. lacunosa*) se distribuirán uniformemente y se presionarán ligeramente sobre la superficie del suelo de cada maceta. Las semillas se cubrirán con 5 mm de capa húmeda de arena silícea fina. El número de plantas de gloria de la mañana emergentes se determinará cada 5 – 7 días durante un mes. Estudios previos han demostrado que el número de plantas emergentes está inversamente relacionado con el nivel de marchitamiento fúngico y enfermedad de plántulas (datos no publicados). Se realizarán experimentos sobre actividad herbicida usando un suelo franco arenoso de un campo, caracterizado por no tener un problema significativo de nematodos o enfermedades fúngicas. El suelo se distribuirá en cantidades de 1 kg y se colocará en bolsas de poli(etileno) de 6 L ("bolsas de pollo"). El suelo en cada bolsa se mezclará a fondo con una mezcla de semillas de malezas. La mezcla consiste en 5 rizomas de coquillo amarillo y la semilla de (número por bolsa): mezcla de gloria de la mañana anual, es decir, *Ipomoea hederacea/I. lacunosa*, (40); garranchuelo grande, es decir, *Digitaria sanguinalis*, (300); sicklepod (leguminosa del género *Senna*), es decir, *Senna obtusifolia*, (60); estramonio, es decir, *Datura stramonium*, (80); cola de zorra amarilla, es decir, *Setaria glauca*, (100); y abrebujo, es decir, *Amaranthus retroflexus*, (1000). El suelo con malezas se transferirá a macetas y se tratará como se describe para los experimentos con nematodos y hongos. El número y especies de malezas emergentes se registrarán a intervalos semanales durante 6 semanas tras la retirada de las bolsas de plástico.

Habrá 14 tratamientos en cada experimento dispuestos en un diseño de bloques completos al azar con 7 réplicas (unidad experimental = 1 maceta) por tratamiento para un total de 98 macetas. Se prevé que habrá un mínimo de 6 experimentos dentro de este objetivo.

Objetivo 2. Se determinarán las relaciones C/N ideales para las mezclas de glicerina y acroleína para asegurar la descomposición completa de las mezclas en el suelo sin efectos fitotóxicos en las plantas de cultivo exitosas. La glicerina y acroleína no contienen nitrógeno, por lo que su descomposición en el suelo estará limitada por la cantidad de N disponible en el suelo. Los tratamientos pueden dar como resultado no solo una descomposición parcial de la glicerina-acroleína añadida, sino también una deficiencia de N disponible y un "amarilleamiento" de las plantas de cultivo. Se llevarán a cabo experimentos de invernadero para determinar la cantidad óptima de N necesaria para optimizar la descomposición microbiana de mezclas de glicerina-acroleína establecidas del Objetivo I mientras se retiene aún la actividad plaguicida. Los experimentos factoriales se establecerán con tratamientos que consisten en mezclas de una fuente de N orgánico (por ejemplo, urea, caseína) y disoluciones de glicerina-acroleína con las mayores actividades plaguicidas determinadas a partir del Objetivo 1. Las fuentes de nitrógeno probadas incluirán urea y caseína, que son ambas relativamente económicas, comercialmente disponibles, y presentan una solubilidad considerable en glicerina (Merck Index, 1989). Los experimentos se establecerán como se describe para el Objetivo 1 para determinar actividades plaguicidas (que incluyen actividades nematocidas, fungicidas y herbicidas) de las composiciones de glicerina acroleína-urea (GAU) y glicerina-urea-caseína (GUC).

Objetivo 3. Desarrollar formulaciones adecuadas para uso en el campo y determinar su rendimiento para control de nematodos y la respuesta de rendimiento en experimentos de microparcelas con cultivos de tomate y otros hortícolas comunes. Las formulaciones líquidas de GAU y GUC adecuadas para aplicación mediante irrigación de agua se desarrollarán basadas en los resultados obtenidos del Objetivo 2. Las formulaciones se probarán en experimentos de microparcelas en la Microplot Experimental Unit (Unidad Experimental de Microparcelas) en el campus de la Universidad de Auburn. Una microparcela consiste en un área de 1 pie^2 (0,0929 m^2) delimitada por un tubo de chimenea de terracota cuadrado de 2 pies (60,96 cm) de largo incrustado en el suelo con 4 pulgadas (10,16 cm) por encima de la base. Las microparcelas se llenan con suelo franco limoso que se sabe que está infestado con una variedad de nematodos fitopatógenos (que incluyen *Meloidogyne incognita*, *Hoplolaimus galeatus*, *Paratrichodorus minor*, y otros), y hongos (que incluyen *R. Solani* y especies de *Pythium* y *Fusarium*). Las microparcelas están dotadas de un sistema de riego por goteo en el que cada parcela tiene un gotero de riego que suministra 2 galones (7,57 L) de agua por hora.

Las microparcelas se tratarán en 1 acre (4.047 m^2)-pulgada (25,4 mm) de agua con las formulaciones apropiadas de glicerina. Inmediatamente después de la aplicación de los tratamientos, las parcelas se cubrirán con cobertura transparente de poli(etileno) (2 mil (0,0508 mm)). Después de 3 semanas, se retirará la cobertura y se recogerán muestras de suelo para análisis nematológicos. Cada parcela se plantará después con plántulas (2/parcela). Habrá un mínimo de 3 experimentos, uno con tomates cherry y los otros dos con berenjena y pimiento verde. Las plantas serán irrigadas y mantenidas en buenas condiciones de crecimiento siguiendo las recomendaciones estándar para la producción de los cultivos. Cada experimento de microparcelas tendrá 8 tratamientos con 8 réplicas dispuestas en un diseño de bloques completos al azar. Por tanto, habrá 64 parcelas por experimento y cultivo.

Se recogerán datos sobre la supervivencia de la planta, fitotoxicidad, parámetros de crecimiento y rendimiento. Se recogerán muestras del suelo y raíces al finalizar los experimentos para determinar las poblaciones de nematodos y estimar el daño de los patógenos fúngicos. Los datos de rendimiento se usarán en análisis económicos preliminares.

Ejemplo 5. Glicerina sin purificar tratada, combinada con nitrógeno orgánico

El efecto de la bioglicerina neutralizada (NBG), ya sea en presencia o ausencia de nitrógeno orgánico, se probó en

el crecimiento de plantas de algodón y nematodos parásitos. La bioglicerina neutralizada (NBG) se aplicó con tasas de 0, 1, 2, 3, 4, y 5 ml/kg de suelo con o sin urea (150 mg/kg de suelo del compuesto para lograr aproximadamente 70 mg de N/Kg de suelo). Las aplicaciones se realizaron empapando el suelo en disolución acuosa de modo que el volumen de aplicación final por maceta fuera 100 ml (que es equivalente a un acre (4.047 m^2)-pulgada (25,4 mm) de riego). Cada maceta contenía 1 Kg de suelo infestado con nematodo reniforme *Rotylenchulus reniformis* y había 7 réplicas (macetas)/tratamiento. Así, por ejemplo, para la aplicación de NBG de 1 ml, hubo 14 macetas, 7 de las cuales recibieron cada una agua hasta 100 ml que contenían 1 ml de NBG; las otras 7 macetas recibieron cada una 1 ml de NBG + 150 mg de urea mezcladas en un volumen final de 100 ml. Las relaciones de carbono:nitrógeno (C/N) de los tratamientos combinados oscilaron de aproximadamente 5,6 para el tratamiento con 1 ml de NBG a 28 para el tratamiento de 5 ml de NBG. La urea sola (0 ml de NBG) suprimió los números de nematodos reniformes, pero resultó fitotóxica para las plantas de algodón en donde se observó un menor número de plantas de algodón por maceta. Las aplicaciones de NBG sin urea, aunque son perjudiciales para el nematodo (ver Figura 10), no mejoraron la supervivencia de las plantas de algodón y, de hecho, fueron algo perjudiciales para las plantas (ver Figuras 11 & 12). Las Figuras 11 & 12 sugieren que las relaciones C:N en el intervalo de aproximadamente $5,6 \leq C/N \leq 22,4$ (es decir, $1 \leq NBG \leq 4$ ml/Kg de suelo) son óptimas para el control de nematodos y la supervivencia de las plantas de algodón (preferiblemente en el intervalo de aproximadamente $11,2 \leq C/N \leq 16,8$ (es decir, $2 \leq NBG \leq 3$ ml/Kg de suelo)).

La urea es soluble en NBG hasta 40% en peso, de modo que los dos materiales se pueden formular juntos. Idealmente, el pH debe ajustarse entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 5,5. Los tampones compuestos por sales de K de H_3PO_4 y ácido propiónico (u otros ácidos orgánicos) pueden ser particularmente adecuados porque forman tampones fuertes para el intervalo de pH requerido y contienen los nutrientes P y K. Otros compuestos de N que se pueden utilizar en lugar de urea incluyen, pero no se limitan a, guanidinas, diciandiamida, y oxamida. Después de añadir agua a la NBG (por ejemplo, aproximadamente 10 – 20%) se pueden utilizar nitratos estándar (de K o NH_4^+) o incluso sulfato amónico y similares para preparar mezclas de fertilizantes que tienen propiedades plaguicidas. Alternativamente, las sales de nitrato o de amonio se pueden añadir a la NBG como disoluciones acuosas.

Ejemplo 6 – Uso de glicerina biodiesel sin purificar, no tratada, para controlar o eliminar malezas

La eficacia de glicerina biodiesel sin purificar, no tratada, para controlar o eliminar malezas se probó frente a garranchuelo, sicklepod (leguminosa del género *Senna*), y gloria de la mañana. La bioglicerina no tratada se aplicó al suelo en tasas de 5 ml/kg de suelo, 10 ml/kg de suelo, 11 ml/kg de suelo, 12 ml/kg de suelo, 13 ml/kg de suelo, 14 ml/kg de suelo, 15 ml/kg de suelo, 16 ml//kg de suelo, 17 ml/kg de suelo, 18 ml/kg de suelo, 19 ml/kg de suelo, y 20 ml/kg de suelo. Después de 5, 11, 19, ó 39 días, el suelo se mezcló con semillas de malezas y las semillas emergentes se contaron periódicamente. Se descubrió que las tasas de aplicación de bioglicerina no tratada tan bajas como 10 ml/kg de suelo son eficaces para reducir las malezas emergentes. Por tanto, la glicerina biodiesel sin purificar, no tratada, se puede utilizar como tal como una enmienda del suelo para controlar o eliminar malezas, u opcionalmente, se puede tratar adicionalmente como se describe en la presente memoria (por ejemplo, neutralizada, calentada, refluida, condensada, destilada, y combinada con agentes plaguicidas o fertilizantes adicionales).

Realización numerada 1. Una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo la composición:

(a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata:

(i) ajustando el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y

(ii) separando un precipitado insoluble de la composición neutralizada;

obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y

(b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno soluble en glicerina;

en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1.

Realización numerada 2. La composición de enmienda del suelo de la realización numerada 1, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata adicionalmente mediante:

(iii) calentamiento de la composición neutralizada; y

(iv) separación de una fracción de destilado volátil de la composición neutralizada;

obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización numerada 3. La composición de enmienda del suelo de la realización numerada 2, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata adicionalmente mediante:

(v) reflujo de la composición neutralizada; y

(vi) destilación y recogida de una fracción de destilado volátil;

obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar.

Realización numerada 4. La composición de la realización numerada 1, en donde las plagas del suelo son nematodos parásitos.

Realización numerada 5. La composición de la realización numerada 1, en donde la composición es eficaz para reducir los nematodos parásitos en al menos 50% cuando se aplica a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo.

Realización numerada 6. La composición de la realización numerada 1, en donde la composición no reduce los nematodos microbívoros en más de 50% cuando se aplica a una tasa de aplicación de 1 ml/kg de suelo.

Realización numerada 7. La composición de la realización numerada 1, en donde la mezcla de reacción para producir combustible biodiesel comprende:

(a) grasa animal, aceite vegetal, o una mezcla de los mismos;

(b) una base, en donde la mezcla de reacción tiene un pH de al menos 11; y

(c) un alcohol seleccionado de un grupo que consiste en metanol, etanol, y una mezcla de los mismos.

Realización numerada 8. La composición de la realización numerada 7, en donde la base se selecciona del grupo que consiste en NaOH, KOH, $NaOCH_3$, y $KOCH_3$.

Realización numerada 9. La composición de la realización numerada 1, en donde antes de ser tratada, la composición de glicerina sin purificar comprende:

(a) 65-85% de glicerina;

(b) acroleína;

(c) monoglicéridos; y

(d) alcohol;

y la composición de glicerina sin purificar tiene un pH superior a 11.

Realización numerada 10. La composición de la realización numerada 1, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende:

(a) 65-85% de glicerina;

(b) acroleína; y

(c) no más de 5% de monoglicéridos.

Realización numerada 11. La composición de la realización numerada 2, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende:

(a) 65-85% de glicerina;

(b) acroleína; y

(c) no más de 5% de alcohol.

Realización numerada 12. La composición de la realización numerada 3, en donde la composición tratada de glicerina sin purificar comprende:

(a) 65-85% de glicerina; y

(b) al menos 5% de acroleína.

Realización numerada 13. La composición de la realización numerada 1, en donde ajustar el pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 comprende añadir ácido a la composición.

Realización numerada 14. La composición de la realización numerada 13, en donde el ácido es un ácido orgánico.

Realización numerada 15. La composición de la realización numerada 14, en donde el ácido orgánico es un ácido carboxílico seleccionado de un grupo que consiste en ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico o una mezcla de los mismos.

Realización numerada 16. La composición de la realización numerada 13, en donde el ácido es un ácido inorgánico seleccionado de un grupo que consiste en ácido fosfórico y ácido sulfúrico.

Realización numerada 17. La composición de la realización numerada 13, en donde el ácido es una mezcla de un ácido carboxílico y ácido fosfórico.

Realización numerada 18. La composición de la realización numerada 2, en donde el calentamiento comprende calentar la composición neutralizada a una temperatura de al menos 90°C a vacío.

Realización numerada 19. La composición de la realización numerada 3, en donde el reflujo comprende calentar la composición neutralizada a una temperatura de 200-300°C.

Realización numerada 20. La composición de la realización numerada 1, en donde la fuente de nitrógeno comprende urea, caseína, o una mezcla de las mismas.

Realización numerada 21. La composición de la realización numerada 1, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata adicionalmente haciendo reaccionar la composición con bisulfato sódico o bisulfato potásico.

Realización numerada 22. La composición de la realización numerada 1, que además comprende azufre.

Realización numerada 23. Un método para preparar una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo el método combinar:

(a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata mediante:

(i) ajuste del pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y

(ii) separación de un precipitado insoluble de la composición neutralizada;

obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y

(b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de aproximadamente (22,4-5,6):1.

Realización numerada 24. Un método para preparar una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo el método:

(a) ajustar el pH de una composición de glicerina sin purificar a 4,0-6,8 para obtener una composición neutralizada; en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel;

(b) separar un precipitado insoluble de la composición neutralizada, obteniéndose de este modo una composición tratada de glicerina sin purificar; y

(c) combinar una cantidad eficaz de la composición tratada de glicerina sin purificar y una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina de modo que la composición tenga una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1.

Realización numerada 25. Un método para controlar plagas del suelo, que comprende aplicar una composición líquida de enmienda del suelo a una tasa de aplicación de al menos 1 ml/kg de suelo, comprendiendo la composición de enmienda del suelo:

(a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata mediante:

(i) ajuste del pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 – 6,8 para obtener una composición neutralizada; y

(ii) separación de un precipitado insoluble de la composición neutralizada;

obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y

(b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno orgánico soluble en glicerina; en donde la composición tiene una relación molar de carbono total a nitrógeno total (C:N) de (22,4-5,6):1.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de enmienda del suelo para controlar plagas del suelo, comprendiendo la composición:

(a) una cantidad eficaz de una composición tratada de glicerina sin purificar, en donde la composición de glicerina sin purificar se obtiene como un subproducto de una mezcla de reacción para producir combustible biodiesel y la composición de glicerina sin purificar se trata mediante:

(i) ajuste del pH de la composición de glicerina sin purificar a 4,0 a 6,8 para obtener una composición neutralizada; y

(ii) separación de un precipitado insoluble de la composición; obteniéndose de este modo la composición tratada de glicerina sin purificar; y

(b) una cantidad eficaz de una fuente de nitrógeno soluble en glicerina.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde la fuente de nitrógeno soluble en glicerina es una fuente de nitrógeno orgánico o inorgánico.

3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de glicerina sin purificar se trata adicionalmente mediante;

calentamiento, reflujo, condensación o destilación de la composición; y opcionalmente, separación o recogida de una fracción de destilado volátil.

4. Un método para controlar plagas del suelo, que comprende aplicar al suelo una composición de enmienda del suelo según la reivindicación 1, en donde la composición de enmienda del suelo se aplica a una tasa de aplicación de al menos 1 ml/kg.

5. El método de la reivindicación 4, en donde la composición de enmienda del suelo se aplica a una tasa de aplicación de al menos 2 ml/kg, preferiblemente 3 ml/kg, más preferiblemente 4 ml/kg.