



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 315 195**

② Número de solicitud: 200702426

⑤ Int. Cl.:
C05B 17/00 (2006.01)
C05F 11/02 (2006.01)

⑫ ADICIÓN A LA PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **06.09.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2009**

Fecha de la concesión: **02.11.2009**

⑭ Fecha de anuncio de la concesión: **23.11.2009**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:
23.11.2009

⑯ Número de solicitud de la patente principal:
P 200401472

⑰ Titular/es: **Universidad de Sevilla**
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES
Universidad de Córdoba

⑱ Inventor/es: **Santiago Roldán, Ana de;**
Carmona Chiara, Eusebio;
Quintero Ariza, José Manuel;
Delgado García, Antonio;
Campillo García, María del Carmen del;
Barrón Lope de Torre, Vidal y
Torrent Castellet, José

⑲ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas.**

㉑ Resumen:

Utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas.

El objeto de la presente invención es la utilización de compost, obtenido a partir de residuos agroindustriales, para la prevención y el control de la deficiencia de hierro [Fe (II)] en plantas, mediante la aplicación conjunta de una mezcla de compost con una sal de hierro [Fe (II)] al suelo directamente o mediante el agua de riego. Esta invención puede ser usada como producto fertilizante en el sector agrícola.

ES 2 315 195 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas.

5 **Objeto de la invención**

El objeto de la presente invención es la utilización de compost, obtenido a partir de residuos agroindustriales, para la prevención y el control de la deficiencia de hierro [Fe (II)] en plantas, mediante la aplicación conjunta de una mezcla de compost con una sal de hierro [Fe (II)] al suelo directamente o mediante el agua de riego. Esta invención puede ser usada como producto fertilizante en el sector agrícola.

Estado de la técnica

La clorosis férrica es una deficiencia de hierro (Fe) en las plantas inducida por las propiedades del suelo cuando las plantas crecen en suelos con pH básico. Es un problema habitual en suelos calcáreos, que son frecuentes en áreas áridas y semiáridas del planeta. La sintomatología típica es una clorosis internervial en las zonas más próximas a los ápices, y hay un claro efecto negativo sobre crecimiento y producción del cultivo.

La corrección de la clorosis férrica implica la aplicación al suelo o a la planta de una fuente de hierro. Tradicionalmente se han utilizado, para su aplicación al suelo, diversos productos de naturaleza inorgánica, como sales de hierro en forma ferrosa, piritas y diversos óxidos de hierro. Las dosis requeridas eran elevadas por la reducida solubilidad de algunos, o bien, porque el hierro aplicado en el caso de compuestos solubles pasaba rápidamente a formas insolubles y, por tanto, poco asimilable por las plantas. Las fuentes más eficientes son los quelatos (en condiciones de suelos calcáreos el Fe-EDDHA) que se han hecho habituales en los últimos treinta años. Son productos eficaces pero muy caros, lo que puede condicionar la viabilidad económica de ciertos cultivos sensibles a tal deficiencia en suelos calcáreos. Otra limitación de los quelatos es su reducida persistencia y la susceptibilidad de ser lavados, lo que obliga a varios tratamientos a lo largo de un ciclo de cultivo.

Schwetmann y Fitzpatrick (1992) consideran que la preservación de óxidos de baja cristalinidad en el suelo (en especial ferrihidrita) es fundamental para mantener hierro disponible para microorganismos y plantas, por lo que aquellos factores que contribuyan a una baja cristalinidad en el óxido formado a partir del Fe²⁺ liberado por las fuentes de Fe aplicadas contribuirán a que el hierro presente en dichos óxidos sea más biodisponible (utilizable por plantas y microorganismos). Este hecho explica la eficiencia del fosfato ferroso (vivianita) sobre otras sales de Fe como el sulfato ferroso, ya que el fosfato presente en la vivianita favorece que se formen predominantemente óxidos de baja cristalinidad (Barrón *et al.*, 1997; Gálvez *et al.*, 1999). La presencia de ciertos iones y compuestos orgánicos puede actuar como inhibidores de la cristalización, como Delgado *et al.* (2002a, 2002b) han comprobado para otros minerales que se forman en ambientes edáficos. Esto puede contribuir a una mayor eficiencia del hierro aplicado como sales inorgánicas en la corrección de la clorosis férrica.

Se ha observado que la materia orgánica en el medio de crecimiento incrementa la disponibilidad de hierro para las plantas (Wilkinson, 1972). Esto parece ser debido a dos procesos: (i) la complejación del Fe que lo protege de la precipitación, manteniéndolo más disponible y contribuye a la disolución de óxidos de hierro de baja cristalinidad, y (ii) el incremento de la difusión del Fe hacia las raíces. La complejación de los cationes metálicos por la materia orgánica del suelo los puede hacer más disponibles para las plantas (Datta *et al.*, 2001; Greman *et al.*, 2001; Pandeya *et al.* 1998). Pinton *et al.* (1999) comprobaron que la recuperación de plantas deficientes en hierro era más rápida cuando el hierro se aplicaba junto con sustancias húmicas que si se aplicaba sólo o con otros complejantes orgánicos como EDTA o citrato. Estas evidencias inducen a pensar que el suministro de hierro en forma de sales inorgánicas como la vivianita o el sulfato ferroso junto con una fuente orgánica puede incrementar la eficiencia de dichas fuentes como correctores de la clorosis férrica.

A partir de residuos orgánicos, se pueden obtener materiales compostados ("compost") que pueden resultar fuentes orgánicas interesantes para su aplicación a suelos agrícolas o medios de cultivo. La aplicación de compost junto con fuentes de Fe pueden resultar interesantes, por todo lo comentado anteriormente, en la prevención y corrección de la clorosis férrica de las plantas.

Referencias

Barrón, V., Gálvez N., Hochela M.F. y Torrent J. 1997. Epitaxial overgrowth of goethite on hematite synthesized in phosphate media: a scanning force and transmission electron microscopy study. *American mineralogist* 82: 1091-1100.

Datta A., Sanyal S.K., y Saha S. 2001. A study on natural and synthetic humic acids and their complexing ability towards cadmium. *Plant and Soil* 235: 115-125.

Delgado A., Madrid A., Kassem S., Andreu L. Y del Campillo M.C. 2002a. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids. *Plant and Soil*, 245: 277-286.

ES 2 315 195 B2

Eynard, A., del Campillo, M.C., Barrón, V. y Torrent, J. (1992). Use of vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) to prevent iron chlorosis in calcareous soils. *Fertilizer Research*. 31:61-67.

5 **Gálvez N., Barrón V. y Torrent J. 1999** Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals* 47: 304-311.

Greman H., Velikonja S., Vodnik D., Kos B. y Lestan D. 2001. EDATA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity. *Plant and Soil* 235: 105-114.

10 **Lindsay W.L. y Norwell W.A. 1978.** Development of DTPA test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 215-221.

Loeppert R.H. y Inskeep W.P. 1996. Iron. En: Sparks D.L. (Ed.) Methods of soils analysis. Part 3, Chemical Methods. Soil Science Society of America. Madison, WI **Rosado R., del Campillo M.C., Martínez M.A., Barrón V. y Torrent J. 2002.** Long-term effectiveness of vivianite in reducing iron chlorosis in olive trees. *Plant and Soil* 241: 139-144.

20 **Pandeya S.B., Singh A.K. y Dhar P. 1998.** Influence of fulvic acid on transport of iron in soils and uptake by paddy seedlings. *Plant and Soil*, 198: 117-125.

Pinton R., Cesco S., Santi S., Agnolon F. Y Varanini Z. 1999. Water-extractable humic substances enhance iron deficiency responses by Fe-deficient cucumber plants. *Plant and Soil* 210: 145-157.

25 **Schwertmann U. y Fitzpatrick R.W. 1992.** Iron minerals in surface environments. En Skinner H.C.W. y Fitzpatrick R.W. (eds) Biomineralization. Processes of iron and manganese -modern and ancient environments-. Catena supplement 21. Catena Verlag, Cremlingen-Desdedt, Alemania.

Descripción de la invención

30 La presente invención tiene por objeto la aplicación a suelos agrícolas o medios de cultivo de compost junto con fuentes de Fe, en la prevención y el control de la clorosis férrica en plantas.

35 La solución más eficiente a la clorosis férrica es la aplicación de quelatos de Fe (particularmente Fe-EDDHA en suelos calcáreos). Sin embargo, el elevado precio de estos productos hace únicamente posible su aplicación en cultivos altamente rentables.

40 Fuentes de Fe como la vivianita (fosfato ferroso), se ha mostrado muy eficaz en la corrección y prevención del problema, incrementando su eficacia cuando se aplica junto con una fuente orgánica, compost obtenido a partir de residuos agroindustriales.

45 La mezcla de vivianita y compost se realiza mediante la preparación de una suspensión de compost a la que se añade una disolución de sulfato ferroso y posteriormente de fosfato diamónico. Cuando el pH del compost es superior a 6, se produce la precipitación de la vivianita formada a partir de las dos sales añadidas. El producto resultante se mezcla con el medio de cultivo a razón de manera que se aporten 0.3 g de Fe por kg de medio de cultivo o suelo, ó 0.3 kg por árbol en el caso de cultivos leñosos.

50 Para la realización de las mezclas se pueden utilizar cualquier compost obtenido mediante proceso de compostaje (fermentación aeróbica en pilas abiertas con volteo, pilas con aireación...) que permita obtener un producto microbiológicamente estable, libre de sustancias fitotóxicas y residuos de patógenos, plantas o malas hierbas. No son recomendables subproductos de fermentaciones anaeróbicas. El producto debe tener una fracción húmica elevada, que según trabajos precedentes contribuye a elevar la eficiencia de las fuentes de Fe añadidas para la planta. El compost no es la fuente de Fe para la planta. Su acción es favorecer una menor cristalinidad en óxidos formados a partir de dichas fuentes y también la complejación de Fe por compuestos orgánicos presentes en el compost. Los complejos entre Fe y compuestos orgánicos presentes en el compost se han revelado como una fuente efectiva de Fe para las plantas. La presencia de sustancias húmicas en el compost puede favorecer el desarrollo de la planta por efecto directo sobre su metabolismo (efecto similar a auxinas, efecto sobre bombas de protones y capacidad reductora de raíz) que pueden, además, incrementar la asimilación de Fe por la planta.

60 Es recomendable que la mezcla de compost y vivianita se haga en húmedo y que la síntesis de la vivianita se realice en un medio donde el compost se encuentre en suspensión.

El método de producción de la mezcla será:

- 65 1. Suspender una cantidad dada de compost en una disolución que contenga 7.5% (p/v) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
2. Añadir a la suspensión 25 Kg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ por cada m^3 .

ES 2 315 195 B2

3. Agitar y homogeneizar durante 10 minutos. Si el pH de la suspensión no fuese superior a 6 deberá ser elevado con la adición de K(OH).

Modo de realización de la invención

5 Como ejemplo de realización de la invención, se ha utilizado un compost obtenido a partir de residuo industrial de corcho. El compost se obtuvo mediante el método de pilas trapezoides abiertas con base de 2.5 a 3.5 m. La frecuencia de volteos se estableció según parámetros de evolución del compostaje. El tiempo necesario para la obtención de un producto estable fue de unos seis meses. Tras el compostaje, el pH del producto obtenido fue básico (dependiendo de la pila entre 7.5 y 8.5).

15 La mezcla se realizó según se describe en el apartado anterior, utilizando para ello una suspensión con un 30% (p/v) de compost en una disolución de sulfato ferroso. Se realizaron dos mezclas, que difirieron en el tiempo transcurrido hasta la adición del fosfato diamónico. No fue preciso ajustar el pH tras la adición de este último producto, ya que era básico, con lo que es de suponer que precipitó toda la vivianita que se podía formar a partir de las dos sales. La suspensión resultante debe tener 0.5% de vivianita (p/v).

20 Para comprobar la eficiencia del producto se realizaron dos ensayos con 6 repeticiones utilizando los siguientes tratamientos:

1. Testigo con adición de Fe-EDDHA (que es una fuente efectiva de Fe en medios básicos) en disolución nutritiva (10 μ M)
2. Vivianita sin compost.
3. Compost + vivianita (tipo 1)
4. Compost + vivianita (tipo 2).

30 La mezcla de compost y vivianita tipo 1 se preparó disolviendo 15 g de FeSO₄ heptahidratado en unos 40 ml de agua, a los que inmediatamente después se añadieron 30 g de compost de corcho. La mezcla se homogeneizó y se dejó reposar durante 18 horas. Una vez transcurrido el tiempo se disolvieron 5 g de fosfato diamónico. Posteriormente el pH de la mezcla se llevó a 6 con 5N KOH.

35 La mezcla tipo 2 se preparó disolviendo 15 g de FeSO₄ heptahidratado en unos 40 ml de agua. Posteriormente se disolvieron 5 g de fosfato diamónico y el pH se llevó a 6 utilizando 5N KOH. El volumen se llevó a 50 ml con agua. Finalmente se añadieron los 30 g de compost.

40 En los tratamientos 2, 3 y 4, la cantidad de Fe aplicada fue de 0.3 g por Kg de medio de cultivo (1 g de vivianita). La relación Fe/compost fue de 1:10 en peso en los tratamientos con mezcla de vivianita y compost, o sea, 3 g de compost aplicado por Kg de medio de cultivo, que fue arena calcárea con un 99% de carbonato cálcico como constituyente principal.

45 Se estudiaron variables relacionadas con la nutrición de Fe de las plantas. En el primer cultivo, sólo el contenido en clorofila medido con medidor SPAD. En el segundo se analizó además el contenido en Fe de la parte aérea, el Fe extraíble con DTPA en el medio tras el cultivo y la capacidad reductora de raíz. Los resultados se indican en la Tabla 1.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 1. Efecto de diferentes tratamientos sobre distintas variables relacionadas con la chlorosis férrica en plantas de altramuz (*Lupinus albus* L.) cultivadas en medio calcáreo

Tratamiento	SPAD 1 ¹	SPAD 2 ¹	Fe en planta ²	Fe en medio de cultivo ³	Capacidad reductora de raíz
	Unidades arbitrarias		mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	μmol g ⁻¹ fw h ⁻¹
Fe-EDDHA	57a	44b	87b	0.6a	0.14c
Vivianita	60a	55a	80b	10b	0.33b
Compost + Vivianita tipo 1	57a	56a	127a	20d	0.47a
Compost + Vivianita tipo 2	60a	56a	87b	16c	0.51a

¹SPAD 1 y SPAD 2, medida de clorofila tras dos semanas de cultivo en el cultivo primero y en el segundo, respectivamente
²contenido de Fe en la parte aérea
³extraíble con DTPA
Medias seguidas de diferentes letras son significativamente distintas ($p < 0.05$) según el test LSD
La cantidad de Fe aplicada en todos los tratamientos con vivianita fue la misma: 0.3 g por kg de medio de cultivo

Se puede observar que los tratamientos no dieron diferencias significativas en clorofila en el primer cultivo. En el segundo, todos los tratamientos con vivianita dieron significativamente más clorofila en planta que el quelato. Se puede apreciar que en las mezclas de compost con vivianita el Fe en el medio de cultivo y la capacidad reductora de raíz fue significativamente mayor que en el resto de los tratamientos. El compost mezclado con vivianita tipo 1 fue, además, el que más incrementó la concentración de Fe en la parte aérea.

A tenor de estos resultados se puede concluir que la mezcla de compost y vivianita es una fuente efectiva de Fe para las plantas. El tipo 1 fue especialmente efectivo incrementando Fe en planta y en el medio de cultivo. Respecto a la vivianita sin mezcla, la mezcla tipo 1 incrementó el doble la reserva asimilable de Fe en el medio (estimada mediante extracción con DTPA) y un 60% el Fe en planta y la capacidad reductora de raíz.

ES 2 315 195 B2

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas **ca-**
racterizado por la aplicación al medio de crecimiento, suelo o sustrato, de mezcla de productos orgánicos obtenidos
mediante procesos de compostaje y vivianita como producto fertilizante.

10 2. Utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas según
reivindicación 1, **caracterizado** porque la aplicación comprende una mezcla de compost y vivianita, siendo la dosis
recomendada de 1 g de vivianita y 3 g de compost por cada gramo de vivianita.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 315 195

② Nº de solicitud: 200702426

③ Fecha de presentación de la solicitud: **06.09.2007**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C05B 17/00** (2006.01)
C05F 11/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 20040089042 A1 (GEORGE H. HENDERSON) 13.05.2005, todo el documento.	1
A	ES 2035766 A1 (JOSE TORRENT CASTELLET) 16.04.1993, todo el documento.	1
A	GB 1265660 A (FISONS LIMITED) 01.03.1972, todo el documento.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

24.02.2009

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/4

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

C05B, C05F

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

INVENES, EPODOC, WPI, PAJ, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.02.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-2	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-2	SÍ
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2004/0089042 A1	13.05.2005
D02	ES 2035766 A1	16.04.1993
D03	GB 1265660 A	01.03.1972

Observaciones sobre documentos:

El documento D01 se refiere a una composición que proporciona una mezcla para mejorar la agricultura. Dicha composición utiliza una mezcla de compost, arena, Perlita y tierra de diatomeas, con cantidades deseadas de fosfato, magnesio, potasio y nitrógeno, pudiendo contener también azufre, hierro, cobre y zinc en las proporciones que requiera cada suelo específico, para proporcionar a la planta nutrición y propiedades de resistencia a la infección.

El documento D02 describe un método para la corrección de la clorosis férrica en plantas mediante el mezclado de forma homogénea del suelo con fosfato ferroso (vivianita) parcialmente oxidado, a una dosis de 0.8 g por kg de suelo.

El documento D03 se refiere a distintos tipos de compost, que pueden contener sales de hierro en la forma de sulfato ferroso o sulfato férrico, siendo la cantidad de hierro menor de 5,000 partes en peso por millón en peso de compost, ambos en base seca.

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a la utilización de mezcla de compost y vivianita en la prevención y control de la clorosis férrica en plantas caracterizada por la aplicación al medio de crecimiento, suelo o sustrato, de mezcla de productos orgánicos obtenidos mediante procesos de compostaje y vivianita como producto fertilizante (reivindicación 1); siendo la dosis recomendada de 1 g de vivianita y 3 g de compost por cada gramo de vivianita (reivindicación 2).

Ninguno de los documentos citados, considerados solos o en combinación, revelan la invención definida en las reivindicaciones 1-2. Además en los documentos citados no existen sugerencias que dirijan al experto en la materia hacia la invención definida en dichas reivindicaciones. Por lo tanto, el objeto de las reivindicaciones 1 y 2 cumple los requisitos de novedad, actividad inventiva y aplicación industrial de acuerdo con el LP Art. 6, 8 y 9.