

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 320 841**

②1 Número de solicitud: 200703204

⑤1 Int. Cl.:

C05B 11/10 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **27.11.2007**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2009**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
28.05.2009

⑦1 Solicitante/s: **Universidad de Sevilla**
OTRI-Pabellón de Brasil
Paseo de las Delicias, s/n
41013 Sevilla, ES

⑦2 Inventor/es: **Santiago Roldán, Ana de;**
Delgado García, Antonio;
Carmona Chiara, Eusebio y
Quintero Ariza, José Manuel

⑦4 Agente: **No consta**

⑤4 Título: **Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe.**

⑤7 Resumen:

Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe.

La presente invención tiene por objeto la prevención y el control de la deficiencia de Fe (II) en plantas por aplicación directa al medio de cultivo o mediante fertirrigación, de una disolución que contenga Fe en ácido fosfórico. Esta invención puede ser usada como producto fertilizante en el sector agrícola, al proporcionar un aporte adicional de fósforo al cultivo.

ES 2 320 841 A1

ES 2 320 841 A1

DESCRIPCIÓN

Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe.

5 Objeto de la invención

La presente invención tiene por objeto la prevención y el control de la deficiencia de hierro [Fe (II)] en plantas, por aplicación directa al medio de cultivo o mediante fertirrigación, de una disolución que contenga Fe en ácido fosfórico.

10 Esta invención puede ser usada como producto fertilizante en el sector agrícola, al proporcionar un aporte adicional de fósforo al cultivo

Estado de la técnica

15 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. No afecta por igual a todos los cultivos, siendo la sensibilidad al problema variable y dependiente de las estrategias de adquisición de este nutriente por la planta. Es un problema habitual en suelos calcáreos, que son frecuentes en zonas 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.

Aunque se han utilizado diferentes productos inorgánicos en su corrección como sales de hierro en forma ferrosa, piritas y diversos óxidos de hierro, el tratamiento más eficiente es la aplicación de quelatos de Fe (en suelos calcáreos, generalmente Fe-EDDHA). Estos productos, aunque son rápidos y muy efectivos en la resolución del problema tienen dos limitaciones importantes:

- Resultan muy caros, lo que compromete la viabilidad económica de ciertos cultivos sensibles al problema.
- Tiene poca persistencia en su efecto, lo que obliga a aplicaciones periódicas (se suelen recomendar entre 3 y 5) a lo largo del ciclo de cultivo en plantas anuales o del período vegetativo en el caso de frutales.

Diferentes estudios han puesto de manifiesto la eficiencia de la vivianita (fosfato ferroso) en la corrección de este problema nutricional en suelos calcáreos, tanto en ensayos con maceta [Eynard, A., del Campillo, M. C., Barrón, V. y Torrent, J. (1992). *Use of vivianite (Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O) to prevent iron chlorosis in calcareous soils. Fertilizer Research. 31:61-67)] como de campo con especies leñosas [(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*); Rombolà AD, Toselli M, Carpintero J, Ammari T, Quartieri M, Torrent J, Marangoni B (2003) *Prevention of iron-deficiency induced chlorosis in kiwifruit (Actinida deliciosa) through soil application of synthetic vivianite in a calcareous soil. J Plant Nutr 26(10&11): 2031-2041*]. A diferencia de los quelatos, la vivianita es una fuente de Fe para el cultivo con dos importantes ventajas:*

- Bajo coste de producción
- Elevada persistencia (hasta 5 años con una aplicación al suelo).

Las dosis recomendables de este producto están entre 0.5 y 1 kg por árbol. El producto se puede obtener por precipitación del fosfato ferroso en una disolución de fosfato amónico y sulfato ferroso elevando el pH por encima de 6.5. La eficacia del producto está ligada a su baja solubilidad a pH básico ya que su disolución es lenta y se debe, en gran medida a la liberación del fósforo a medida que es consumido por el cultivo (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*). El ión ferroso liberado tiende a oxidarse y precipitar en forma de óxidos de muy baja cristalinidad ya que el ión fosfato inhibe la cristalización de óxidos de Fe [(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 transmisskin electrón microscopy study. American mineralogist 82: 1091-1100*); (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*)].

El mayor inconveniente en la aplicación de vivianita es la necesidad de inyectarse al suelo en forma de suspensión. Esto hace que la aplicación sea lenta y el coste de aplicación superior al quelato. Cualquier método que facilite la aplicación o la formación en el suelo del compuesto harían de la vivianita la gran alternativa a los quelatos en el control de la clorosis férrica.

Descripción de la invención

65 La presente invención tiene por objeto la prevención y el control de la deficiencia de hierro [Fe (II)] en plantas. Para ello, se aplicará en fertirrigación (agua de riego + fertilizantes) una disolución de ácido fosfórico enriquecida en Fe (a partir de sulfato ferroso).

ES 2 320 841 A1

El ácido fosfórico es un producto habitualmente utilizado en fertirrigación cuando se utilizan sistemas de riego localizados. Permite aportar P al cultivo y mantener el agua de riego a un pH que evite la precipitación de sales (particularmente carbonatos) en los emisores (goteros), particularmente cuando el agua es dura.

5 El enriquecimiento en Fe del ácido fosfórico utilizado en fertirrigación permitiría aportar, además del P, Fe. La presencia de iones fosfatos y ferroso en suelos calcáreos (pH básico) daría lugar a la precipitación en el bulbo de humectación (zona del suelo humedecida por los emisores) de fosfato ferroso. Mientras el agua con fosfato y Fe aportada en el bulbo se mantenga a pH ácido, el ión ferroso no se oxidará a férrico.

10 Es importante que la disolución de ácido fosfórico y sal de Fe se mantenga a un pH ácido (preferentemente inferior a 2) para que el Fe presente no se oxide y precipite como óxidos. Esta oxidación implicaría una importante limitación ya que se podrían obstar los emisores. Se pueden utilizar diversas sales de Fe. Sin embargo, se recomiendan nitratos y sulfatos, ya que el N y el S son nutrientes esenciales para las plantas. El sulfato ferroso es un producto habitualmente usado en agricultura y de precio bajo, por lo que puede ser la alternativa más adecuada como fuente de Fe en una
15 mezcla que contenga ácido fosfórico y Fe (II).

En principio, podrían resultar efectivas todas las disoluciones que contengan ácido fosfórico e ión ferroso, siempre teniendo presente las necesidades de los cultivos y que la cantidad de Fe aplicada por año no supere los 300 g por planta (en el caso de frutales) ó por Kg de medio de cultivo o suelo (en el caso de herbáceos o plantas cultivadas en contenedor). Se ha comprobado que el método es efectivo cuando, particularmente cuando se realiza la fertirrigación con Fe y P con una disolución que aplica entre 45 mg y 180 mg de Fe y 48 mg de ácido fosfórico por Kg de medio de cultivo.

Como ejemplo de disoluciones estables que se aplicarán en fertirrigación diluidas en el agua de riego, se pueden
25 considerar:

- Disolución en agua con un 30% de sulfato ferroso heptahidratado (6% de Fe) y un 6.4% de ácido fosfórico (p/v)
- Disolución en agua con un 15% de sulfato ferroso heptahidratado (3% de Fe) y un 63% de ácido fosfórico (p/v)

Las disoluciones con alta relación Fe/P requerirían una fuente adicional de P. Disoluciones con relaciones Fe/P más bajas podrían utilizarse como fuente exclusiva de P y de Fe en fertirrigación.

35 **Modo de realización de la invención**

Para probar la eficiencia de las disoluciones con ácido fosfórico e Fe se realizaron dos ensayos en los que se regó con una disolución de ácido fosfórico y sulfato ferroso heptahidratado. Ambos ensayos se realizaron cultivando
40 altramuz en un medio calcáreo obtenido a partir de una mezcla de arena silíceo y arena calcárea (relación 1:1). Los nutrientes se aplicaron en fertirrigación (disolución nutritiva) que contenía todos los nutrientes a excepción del Fe. Se utilizaron diferentes fuentes de Fe al objeto de comprobar la eficacia de cada una de ellas. Como referencia se utilizó quelato de Fe efectivo en condiciones de medio calcáreo (EDDHA-Fe). El parámetro básico para valorar la eficiencia del producto fue el contenido en clorofila medido con medidor SPAD, ya que el síntoma más evidente de la clorosis férrica es la falta de clorofila en la planta. La aplicación de los otros nutrientes en fertirrigación diaria hace que la
45 posible falta de clorofila solo se pueda adscribir a deficiencias en el suministro de Fe.

Tratamiento	SPAD 3 semanas	SPAD 4 semanas
	————— Unidades arbitrarias —————	
Testigo sin Fe	2a	1a
Sulfato ferroso	40b	37b
EDDHA-Fe (0.25 micromoles diarios)	47bc	42bc
Sulfato ferroso + ácido fosfórico†	49c	47c
Vivianita	63d	63d

† aplicado a partir de una disolución 7.5 % de sulfato ferroso y 1.6 % de ácido fosfórico (p/v en agua). Se aplicaron 180 mg de Fe y 150 mg de ácido fosfórico por kg de medio de cultivo en un única aplicación.

Medias seguidas de la misma letra en la misma columna no son significativamente distintas

ES 2 320 841 A1

En el primer ensayo (Tabla 1), se comprobó que la aplicación de sulfato ferroso junto con ácido fosfórico dio lugar a mayores contenidos de clorofila que la aplicación de sulfato ferroso a la misma dosis y con la misma frecuencia sin ácido. Los resultados con sulfato ferroso y ácido fosfórico no fueron significativamente distintos de los obtenidos con el quelato de Fe, aunque más bajos que los obtenidos con vivianita aplicada directamente al suelo.

5

Tabla 2. Efecto de diferentes fuentes de Fe sobre los contenidos de clorofila (medidos con SPAD) a 2 y 4 semanas de cultivo y producción de materia seca tras 5 semanas de cultivo

10

Tratamiento	SPAD 2 semanas	SPAD 4 semanas	Materia seca
	———— Unidades arbitrarias ————		g por planta
Testigo sin Fe	21a	7a	2a
EDDHA-Fe diario (0.25 micromoles diarios)	41b	33bc	4.2bc
EDDHA-Fe semanal (1.8 micromoles de Fe semanales)	47b	38c	4.6c
45 mg Fe + 48 mg ácido fosfórico por kg de medio de cultivo [†]	48b	40c	2.7ab
90 mg Fe + 48 mg ácido fosfórico por kg de medio de cultivo [†]	51b	40c	2.8ab
180 mg Fe + 48 mg ácido fosfórico por kg de medio de cultivo [†]	46a	23b	4.1bc
[†] aplicación semanal disuelto en el agua de riego; la fuente de Fe en la disolución era sulfato ferroso heptahidrato			
Medias seguidas de la misma letra en la misma columna no son significativamente distintas			

15

20

25

30

35

40

45

En el segundo ensayo (Tabla 2), se probaron diferentes dosis de Fe aplicado como sulfato ferroso en disolución con ácido fosfórico semanalmente. Se observó que ninguna de las combinaciones de sulfato ferroso y ácido fosfórico dio lugar a contenidos en clorofila a 2 y 4 semanas inferiores al quelato (con aplicación diaria o semanal). En cuanto a la producción de materia seca, no hubo diferencias significativas entre las combinaciones de sulfato ferroso y ácido fosfórico con las dos dosis más bajas de Fe y el quelato con aplicación diaria, aunque fueron inferiores a las obtenidas con quelato con aplicación semanal. La mezcla de sulfato ferroso y ácido fosfórico con la dosis más alta de Fe no dio lugar a producciones de materia seca inferiores a las obtenidas con ninguna de las aplicaciones de quelato (Tabla 2).

Con estos resultados se pone de manifiesto el potencial corrector y de prevención de la clorosis férrica de mezclas de sulfato ferroso y ácido fosfórico para su utilización en fertirrigación de los cultivos, diluidas en el agua de riego.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe, **caracterizado** por la aplicación directa al medio de cultivo ó mediante fertirrigación, de una disolución que contenga Fe, preferentemente sulfato ferroso, en ácido fosfórico.

10 2. Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe según reivindicación 1, **caracterizado** porque se recomienda una disolución en agua con un 30% de sulfato ferroso heptahidratado y un 6.4% de ácido fosfórico (p/v).

15 3. Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe según reivindicación 1, **caracterizado** porque se recomienda una disolución en agua con un 15% de sulfato ferroso heptahidratado y un 63% de ácido fosfórico (p/v).

20 4. Método de corrección de la clorosis férrica en plantas a partir de ácido fosfórico enriquecido en Fe según reivindicación 1, **caracterizado** porque se recomienda una disolución que aplica entre 45-180 mg de Fe y 48 mg de ácido fosfórico por Kg de medio de cultivo.

25 5. Utilización del método descrito en las reivindicaciones anteriores como producto fertilizante.

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 320 841

② Nº de solicitud: 200703204

③ Fecha de presentación de la solicitud: 27.11.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C05B 11/10** (2006.01)
C05D 9/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RU 2002108196 A (OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOJ OTVETSTVENNOST'JU NAUC) 20.01.2004, resumen.	1
A	ES 2111458 A1 (TUROL TRADING, S.L.) 01.03.1998, 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

06.03.2009

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/4

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

C05B, C05D

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: 06.03.2009

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	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	RU 2002108196 A	20-01-2004
D02	ES 2111458 A1	01-03-1998

Observaciones sobre documentos:

El documento D01 se refiere a una composición que se utiliza para el control de la clorosis que comprende de 2-25% en peso de cloruro férrico o sulfato ferroso heptahidratado o sulfato férrico, 2-32% en peso de ácido cítrico y 3-30% en peso de monoetanolamina, y el resto agua. La invención también comprende la preparación de la composición que protege contra la clorosis y aumenta la productividad de vegetales tales como el pepino y el tomate.

El documento D02 se refiere a un abono que contiene 8-15% de P205, 4-8% de Ca, 20-40% de sulfatos, 3-8% de Fe(II), 0,5-3% de Fe(III), 0,05-0,3 de Mn y 3-5% de humedad, útil para aportar fósforo, prevenir y controlar la clorosis férrica.

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 presente invención se refiere a un método de corrección de la clorosis férrica en plantas caracterizado por la aplicación directa o mediante fertirrigación de una disolución que contenga Fe en forma de sulfato ferroso y ácido fosfórico y su utilización como producto fertilizante.

Los documentos citados solo muestran el estado general de la técnica y no se consideran de particular relevancia, ya que para una persona experta en la materia, no sería obvio aplicar las características de los documentos citados y llegar a la invención tal y como se menciona en las reivindicaciones 1-5. Por lo tanto, el objeto de la presente solicitud cumple los requisitos de novedad, actividad inventiva y aplicación industrial de acuerdo con los Artículos 6-9 de la Ley de Patentes 11/1986.