

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 227**

51 Int. Cl.:

C05B 1/02 (2006.01)

C05B 1/04 (2006.01)

C05B 11/04 (2006.01)

C05B 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2011 PCT/FR2011/050011**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO2011080496**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2011 E 11704250 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2521703**

54 Título: **Compuestos fosfatados y su utilización como fertilizantes**

30 Prioridad:

04.01.2010 FR 1050009

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

06.06.2017

73 Titular/es:

**AGRO INNOVATION INTERNATIONAL (100.0%)
18 avenue Franklin Roosevelt
35400 Saint-Malo, FR**

72 Inventor/es:

**ERRO, JAVIER;
BAIGORRI, ROBERTO;
GARCIA-MINA, JOSÉ y
YVIN, JEAN-CLAUDE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 615 227 T3

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

Compuestos fosfatados y su utilización como fertilizantes

- 5 La presente invención concierne a compuestos fosfatados, así como a su utilización como fertilizantes en el ámbito agrónomo.
- El fósforo es un macronutriente importante para las plantas que puede representar hasta el 0,2 % de la materia seca.
- 10 Es un componente de moléculas claves tales como ácidos nucleicos, fosfolípidos y ATP. El fósforo inorgánico está igualmente implicado en el control de diversas reacciones enzimáticas, así como en la regulación de numerosas rutas metabólicas.
- 15 Por consiguiente, las plantas no pueden desarrollarse sin un aporte mínimo de fósforo.
- Después del nitrógeno, el fósforo es el segundo macronutriente y el más frecuentemente limitante para el crecimiento de las plantas.
- 20 Incluso si en un suelo la concentración total de fósforo es generalmente importante, a menudo está presente en formas no disponibles, o en formas que no están disponibles más que fuera de la rizosfera. En general, estas formas son fosfatos de hierro y fosfatos de aluminio en los suelos ácidos, y fosfatos de calcio en los suelos calcáreos.
- En ausencia de una fertilización, el relanzamiento rápido del fósforo en los suelos es muy a menudo insuficiente para soportar el desarrollo de plantas agronómicas. En los suelos fertilizados, más del 80 % del fósforo se recupera inmovilizado y no disponible para las plantas, a causa de su adsorción, de su precipitación y/o de su conversión a una forma orgánica.
- 25 Numerosos estudios han mencionado la estrecha relación entre la biodisponibilidad del fósforo en los suelos y la concentración de materia orgánica del suelo (MOS). Otros estudios han demostrado el beneficio de las mejoras orgánicas (AO) tanto para la disponibilidad de fósforo como para su absorción por parte de la planta en diferentes tipos de suelos.
- 30 La materia orgánica del suelo (MOS) y las mejoras orgánicas (AO) actúan sobre la dinámica del fósforo en el suelo, particularmente a través del aumento de las actividades microbiana y enzimática del suelo, pero también a través de otros mecanismos más directos, las MOS y las AO pueden jugar igualmente un papel importante en su acción sobre la dinámica del fósforo en el suelo.
- 35 Así, la eficacia de las mezclas de fosfato y de materia orgánica para mejorar la disponibilidad del fósforo es el origen de numerosos trabajos. Por ejemplo, diferentes documentos patentes describen la mezcla de fertilizantes fosfatados, principalmente superfosfatos, con materias orgánicas o sustancias húmicas (documento US 3617237; documento US 7001869, documento RU 2108996; documento CN1212249; documento BE 472 862; documento FR 945 961).
- 40 En general, estos documentos describen una mezcla física de materias orgánicas o de sustancias húmicas con fertilizantes fosfatados que ya están preparados, previamente a esta mezcla.
- 45 Estas mezclas poseen ciertos efectos beneficiosos sobre la disponibilidad del fósforo, pero no son totalmente satisfactorias. En efecto, entre los diferentes mecanismos que permiten proteger el fósforo de la retrogradación de los suelos, la formación de complejos fosfoorgánicos estables representa uno de los más eficaces. Ahora bien, los fertilizantes fosfatados descritos en la técnica anterior no están constituidos realmente por dichos complejos, y actúan a través de otros mecanismos que son indirectos, y por lo tanto menos eficaces (Delgado, A. y al., 2002, Plant Soil, 245, 277-286).
- 50 Por otro lado, las patentes US 1 668 464, US 1 048 454 y US 620 443 describen un procedimiento de fabricación de un fertilizante fosfatado en el que se mezclan rocas fosfatadas, un ácido y una materia orgánica bruta.
- Es en este contexto en el que los inventores han fijado como objetivo la preparación de compuestos fosfatados que permitan proporcionar fósforo con una disponibilidad mejorada.
- 60 De una forma general, los fertilizantes fosfatados son productos de adición de ácido(s) sobre una fuente de fosfato insoluble (que generalmente se presenta en forma de rocas fosfatadas trituradas o pulverizadas).
- En función del ácido o de la mezcla de ácidos utilizada, se obtienen diferentes fertilizantes fosfatados:
- 65 - si se utiliza ácido sulfúrico, se produce la formación de compuestos denominados superfosfatos simples o normales (SSP) que se caracterizan por un contenido en P₂O₅ del 16 al 22 %;

- si se utiliza ácido fosfórico, se produce la formación de compuestos denominados triples superfosfatos (TSP), que contienen del 43 al 48 % de P_2O_5 ;
- si se utiliza una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido fosfórico, se obtienen fertilizantes fosfatados denominados dobles superfosfatos (DSP) que contienen del 28 % al 35 % de P_2O_5 .

5 Igualmente pueden utilizarse otros ácidos, pero de forma menos frecuente. Se trata, por ejemplo, de ácido nítrico, que da lugar a la formación de nitrofosfatos.

10 Los inventores han descubierto, de forma inesperada, que la presencia de compuestos complejantes extraídos a partir de materia orgánica, y en particular la presencia de sustancias húmicas, durante la reacción de ataque ácido de una fuente de fosfato insoluble, permite la obtención de compuestos fosfatados en los cuales el fosfato sigue siendo soluble incluso si está concentrado.

15 En los compuestos preparados según la invención, el fosfato está presente en una forma que está disponible típicamente y es utilizable por las plantas. Así, los compuestos fosfatados preparados según la invención contienen un fosfato protegido de la retrogradación. La invención halla por lo tanto una aplicación muy particular para la preparación de fertilizantes fosfatados que se preparan mediante el ataque ácido de una fuente de fosfato insoluble.

20 Los inventores han demostrado, en efecto, que la principal ventaja de los compuestos organofosfatados preparados según la invención reside en el hecho de que el procedimiento utilizado permite la formación de complejos de organo-calcio-fosfato estables. Estos complejos son asociaciones supramoleculares compuestas por macromoléculas orgánicas que están unidas al fosfato por la formación de puentes de calcio. Así, la presencia de entidades orgánicas complejantes permite proteger al fosfato de la precipitación por la formación de sales insolubles en agua con hierro, aluminio o calcio.

25 El documento CN 1223986-1999 describe la reacción simultánea de rocas fosfatadas con ácido sulfúrico y un residuo orgánico rico en lisina (producto procedente de la fabricación de lisina). No obstante, por el hecho de la presencia importante de lisina y de análogos de amina en el residuo orgánico utilizado en la reacción, el grupo amino terminal forma puentes (o amidas) con los grupos carboxílicos de la materia orgánica, lo que bloquea los sitios de complejación e impide la formación de complejos de organo-calcio-fosfato (esto es descrito por Terashima y al., 2007, Chemosphere, 69, 240-246).

30 La presente invención se implementa para la preparación de compuestos fosfatados a partir de una fuente insoluble de fósforo, y preferentemente de rocas fosfatadas. Por ejemplo, la invención permite la obtención de compuestos fosfatados tales como nitrofosfatos, superfosfatos simples, dobles o triples.

35 Según un primer aspecto, la presente invención tiene por lo tanto por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fosfatados que comprende las etapas siguientes:

40 a) activación de una materia orgánica bruta elegida entre la lignita, la leonardita, la turba, los compost vegetales, los lignosulfonatos que no contienen cationes monovalentes y las algas, llevándose a cabo dicha activación mediante reacción:

- 45 (i) del 70 % al 98 % en peso, preferentemente del 80 % al 95 % en peso, de un ácido mineral u orgánico, con
 (ii) del 2 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 20 % en peso de materia orgánica bruta, siendo la suma de (i) y de (ii) igual al 100 %, de forma que se libere al menos el 10 %, preferentemente al menos el 30 % de los grupos funcionales complejantes presentes en dicha materia orgánica bruta; y

50 b) reacción

- (i) del 30 % al 50 % en peso, preferentemente del 35 % al 45 % en peso, de una fuente de fosfato insoluble, con
 55 (ii) del 50 % al 70 % en peso, preferentemente del 55 % al 65 % en peso, de materia orgánica bruta activada por un ácido, siendo la suma de (i) y de (ii) igual al 100 %.

60 En los compuestos obtenidos según este procedimiento de preparación, el fosfato es protegido de la retrogradación por el hecho de la formación de los complejos de organo-calcio-fosfato estables, que no pueden obtenerse si los compuestos orgánicos con capacidad complejante no son tratados previamente para liberar los grupos funcionales complejantes presentes en la materia orgánica utilizada. En estos complejos de organo-calcio-fosfato, el fosfato es protegido particularmente de la reacción con el hierro, el aluminio o el calcio, por ejemplo, que da lugar a la síntesis de compuestos fosfatados que precipitan y que no son utilizables directamente por las plantas.

65 Según la presente invención, se entiende por grupos funcionales complejantes cualquier grupo funcional apto para formar complejos con los metales. Estos grupos funcionales complejantes son grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos, por ejemplo.

El número o la proporción de grupos funcionales complejantes libres puede medirse mediante diferentes técnicas bien conocidas por el experto en la materia, como por ejemplo, mediante una potenciometría o una gravimetría. Por ejemplo, los grupos funcionales complejantes carboxílicos pueden valorarse mediante el método potenciométrico que permite la determinación, por ejemplo, de la acidez residual de los compuestos orgánicos en disolución, que se
5 corresponde con la acidez valorable con hidróxido de sodio hasta un pH de punto equivalente. Se obtiene trazando la curva de valoración de dicha solución orgánica a través de una solución valorada de hidróxido de sodio y determinando, a partir de esta curva, el volumen equivalente de solución valorante. Este método ha sido descrito particularmente por el Dr. William Horwitz y el Dr. George Latimer, en "The 18th Edition, Revision 3, Official Methods of Analysis SM (AOAC), 2007, Jr. Editors".

10 La presente invención se distingue por lo tanto de los compuestos fosfatados de la técnica anterior obtenidos particularmente mediante una mezcla simultánea de materia orgánica bruta (que no se ha sometido a un tratamiento previo o etapa de activación), de roca fosfatada y de ácido, o mediante una mezcla previa de la roca fosfatada y de la materia orgánica seguida de la adición de un ácido. La implementación de estos procedimientos no permite dar
15 lugar a la formación de complejos de organo-calcio-fosfato, ya que los grupos funcionales complejantes de los compuestos presentes en la materia orgánica no están libres para reaccionar y permitir la formación de estos complejos, que protegen al fosfato de la retrogradación.

20 En el marco de la invención, la utilización de materia orgánica bruta, es decir, tal y como se presenta en su estado natural, necesita una etapa de tratamiento previo con el fin de liberar los grupos funcionales complejantes de los compuestos orgánicos y permitir la formación de los complejos de organo-calcio-fosfato durante la reacción con el fosfato insoluble. En efecto, estos grupos funcionales complejantes están, en la materia orgánica en su estado natural, bloqueados por la formación de complejos metálicos o de enlaces o interacciones entre los grupos, tales como puentes de hidrógeno o interacciones hidrófobas. Este tratamiento previo puede por lo tanto calificarse como
25 etapa de activación de la materia orgánica bruta para la obtención de una fuente orgánica complejante, preparada para reaccionar con la fuente de fosfato insoluble.

30 La liberación de los grupos funcionales complejantes que se lleva a cabo durante la etapa de activación mediante la destrucción de los complejos metálicos o de los enlaces interfuncionales y la obtención de al menos un 10 % de grupos funcionales complejantes libres, se lleva a cabo con la ayuda de un ácido, mineral u orgánico, o de una mezcla de estos ácidos.

35 Entre los ácidos que pueden utilizarse para la activación de la materia orgánica bruta, particularmente se pueden citar:

- los ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico ácido nítrico, ácido clorhídrico o sus mezclas, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas;
- los ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido maleico, ácido malónico, ácido succínico, ácido málico, ácido fumárico, ácido tártrico, ácido pirúvico, ácido oxalacético, ácido cetoglucónico, ácido butírico, ácido propanoico o sus mezclas, preferentemente ácido oxálico, ácido cítrico o sus mezclas.

40 Para llevar a cabo la activación de la materia orgánica bruta antes de proceder a la reacción mediante un ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, igualmente se puede llevar a cabo, por ejemplo, inicialmente una suspensión de la materia orgánica en agua, y después mezclarla con el ácido (sulfúrico, fosfórico, etc.).

45 En el transcurso de esta etapa de activación de la materia orgánica bruta, la temperatura está comprendida generalmente entre aproximadamente 5 °C y aproximadamente 100 °C, preferentemente entre aproximadamente 10 °C y aproximadamente 60 °C, y más preferentemente entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 40 °C. Por otro lado, la reacción se lleva a cabo durante un mínimo de 1 minuto, preferentemente durante
50 aproximadamente al menos 5 minutos, y de una forma particularmente preferida, durante al menos 15 minutos.

La etapa de activación da lugar a la obtención de una materia orgánica denominada « activada » que contiene compuestos, en los cuales al menos un 10 % de los grupos funcionales complejantes están libres. Estos grupos funcionales se eligen ventajosamente entre los grupos carboxílicos, los grupos fenólicos y los grupos hidroxílicos. Preferentemente, los compuestos obtenidos contienen al menos un 30 % de los grupos funcionales complejantes
55 libres.

Después de la activación y antes de proceder a la reacción por un ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, la materia orgánica podrá presentarse por lo tanto en una forma líquida, por ejemplo, en forma de una solución o de una suspensión que contiene la materia orgánica y el disolvente de activación, o bien en una forma sólida si, por
60 ejemplo, la materia orgánica se seca una vez "activada".

Cuando la fuente orgánica utilizada para implementar la invención no es una materia orgánica bruta, pero consiste en compuestos orgánicos que han sido extraídos a partir de una materia orgánica bruta y en los cuales al menos un
65 10 %, y preferentemente al menos un 30 % de los grupos funcionales complejantes ya están libres, la etapa de activación previa de la fuente orgánica utilizada para la preparación de los compuestos fosfatados según la

invención no es necesaria en este caso, ya que los grupos funcionales complejantes ya están libres.

Así, según un segundo aspecto, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fosfatados que comprende la reacción:

- 5
- (i) del 40 % al 60 % en peso, preferentemente del 40 % al 55 % en peso, de rocas fosfatadas,
 - (ii) del 30 % al 60 % en peso, preferentemente del 37 % al 58 % en peso, de un ácido mineral u orgánico, y
 - (iii) del 0,2 % al 10 % en peso, preferentemente del 2 % al 8 % en peso, de compuestos orgánicos extraídos a
- 10 partir de la lignita, de la leonardita, de la turba, de compost vegetales, de lignosulfonatos que contienen cationes monovalentes o de algas, y que poseen al menos un 10 %, preferentemente al menos un 30 % de los grupos funcionales complejantes libres, siendo la suma de (i), de (ii) y de (iii) igual al 100 %.

Por ejemplo, para la implementación de la invención pueden utilizarse compuestos que contienen aproximadamente un 30 % de grupos carboxílicos, un 15 % de grupos fenólicos y un 10 % de grupos alcohólicos (o hidroxílicos).

15 Los compuestos orgánicos de este tipo pueden estar disponibles comercialmente, como por ejemplo, humatos de potasio o de sodio comercializados bajo la denominación Fortehum®, o lignosulfonatos con cationes monovalentes comercializados bajo la denominación Novibond® o Borresperse®; dichos productos contienen al menos un 70 % de grupos funcionales complejantes libres.

20 Por consiguiente, la utilización de cualquier fuente orgánica, principalmente de origen vegetal, en bruto o no, que contenga compuestos que posean al menos un 10 % de grupos funcionales complejantes aptos para formar complejos con metales, puede ser utilizada para la preparación de los compuestos fosfatados de la presente invención.

25 Los lignosulfonatos o la lignina sulfonatada (o sulfonada) (Nº CAS 8062-15-5) son polímeros de polielectrolitos aniónicos hidrosolubles que son subproductos procedentes de la producción de pasta de madera que utiliza pasta con bisulfito.

30 Con respecto a la utilización de lignosulfonatos, la etapa de activación se implementará o no en función de la naturaleza exacta de estos compuestos. En efecto, la etapa de activación no es necesaria para los lignosulfonatos cuyos grupos complejantes están libres, a saber, los lignosulfonatos con cationes monovalentes, como por ejemplo, las sales inorgánicas de sodio, de potasio, de amonio, mientras que la utilización de otros tipos de lignosulfonatos, como por ejemplo, las sales inorgánicas de calcio o de hierro, necesitará la implementación de una etapa de

35 activación previa a la reacción con el fosfato insoluble.

Las algas que pueden ser utilizadas como fuente orgánica en el procedimiento de la invención son particularmente las algas de tipo Feofíceas, Rodofíceas o Clorofíceas, cuya biomasa disponible es ampliamente accesible. Estas algas pueden ser utilizadas en forma de un polvo seco obtenido después del secado y la trituración de las algas previamente secas, en forma de una pasta húmeda obtenida después de una trituración, una microtrituración y/o un microfraccionamiento de las algas frescas, y/o en forma de un extracto acuoso obtenido mediante la hidrólisis básica o ácida de las algas, secas o frescas; llevándose a cabo esta etapa de hidrólisis en presencia o en ausencia de agentes complejantes, permite la liberación de los grupos funcionales complejantes de la materia orgánica con origen en las algas.

45 Preferentemente, la fuente orgánica utilizada en el marco de la presente invención es de origen vegetal.

Las fuentes orgánicas más habituales, tales como la turba, la leonardita, la lignita y los compost vegetales, se utilizan preferentemente en el marco de la presente invención, ya sea en su estado bruto (primer aspecto) o en forma de una materia orgánica a partir de la cual se extraen los compuestos orgánicos cuyos grupos funcionales complejantes están libres (segundo aspecto). Estas materias orgánicas son particularmente preferidas como fuente orgánica en general, ya que son particularmente ricas en sustancias húmicas, y en particular en ácidos húmicos. Así, preferentemente se utilizará materia orgánica bruta a partir de la cual se extraen los compuestos orgánicos utilizados que contienen al menos un 5 % de sustancias húmicas, preferentemente al menos un 10 % de sustancias húmicas y de una forma particularmente preferida al menos un 40 % de ácidos húmicos (expresándose los porcentajes en materia seca).

La fuente orgánica preferida según la invención es la turba.

60 Estas materias orgánicas pueden utilizarse en bruto en el marco de la invención, y en este caso deberán experimentar la etapa de activación antes de ser utilizadas para la preparación de los compuestos fosfatados de la invención (primer aspecto). Así, según un modo de realización particularmente ventajoso de la presente invención, se utiliza turba en estado bruto como fuente orgánica natural que contiene sustancias húmicas, y en particular ácidos húmicos.

Las sustancias húmicas extraídas a partir de estas materias orgánicas pueden utilizarse igualmente sin necesidad de una activación previa a su utilización en la reacción objeto de la presente invención, ya que el procedimiento de extracción da lugar a la liberación de los grupos funcionales complejantes presentes en las sustancias húmicas (segundo aspecto). Las sustancias húmicas pueden extraerse particularmente, y eventualmente purificarse, mediante procedimientos bien conocidos por el experto en la materia (Stevenson, 1994, Humus Chemistry, Duodécima Edición, Wiley, New York).

Las sustancias húmicas (SH) son polímeros pigmentados que constituyen los elementos principales del humus, que representa la materia orgánica natural de suelo (MOS), del agua y de los depósitos orgánicos geológicos tales como los sedimentos de lagos, las turbas, las lignitas y los esquistos. Son en gran parte responsables del color pardo de los desechos de las plantas descompuestas y contribuyen igualmente al color pardo negruzco de la superficie de los suelos. Las SH son por lo tanto unos componentes muy importantes del suelo, ya que afectan a sus propiedades físicas y químicas, y aumentan la fertilidad del suelo. En los sistemas acuosos, tales como los ríos, aproximadamente el 50 % de las materias orgánicas y disueltas son SH que afectan al pH y a la alcalinidad.

Las SH son mezclas complejas y heterogéneas de materiales polidispersados formados mediante reacciones químicas y bioquímicas en el transcurso de la descomposición y la transformación de las plantas y de los restos microbianos, que dan como resultado un procedimiento conocido con el nombre de humificación. La lignina de las plantas y sus productos de transformación, así como los polisacáridos, la melanina, la cutina, las proteínas, los lípidos, los ácidos nucleicos, las partículas finas de los residuos de la carbonización, son compuestos importantes que participan en este procedimiento de humificación.

De composición heterogénea y compleja, estas sustancias pueden subdividirse en tres fracciones principales, los ácidos húmicos (AH o AHs), los ácidos fúlvicos (AF o AFs) y la humina, y en subfracciones (ácido glúcido, ácido úlmico, ácido apocrénico, ácido himatomelánico, etc.) en función de diferentes criterios tales como su acidez, su color, su solubilidad, etc.

El siguiente esquema es una representación de las propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas según Stevenson, F. J., 1994. Humus Chemistry, Duodécima Edición, Wiley, New York.

Sustancias húmicas

Ácidos fúlvicos		Ácidos húmicos		Humina
Amarillo claro	Pardo amarillento	Marrón oscuro	Gris-negro	Negro
-	Aumento de la intensidad del color			→
-	Aumento del grado de polimerización			→
2000 -	Aumento del peso molecular			- 300 000 →
45 % -	Aumento del contenido en carbono			- 62 % →
48 % -	Disminución del contenido en oxígeno			- 30 % →
1400 -	Disminución del intercambio de acidez			- 500 →
-	Disminución del grado de solubilidad			→

Las SH contienen grupos aromáticos y poliaromáticos (formados por heteroátomos) y enlaces dobles C=C conjugados en los residuos alifáticos, grupos ácidos, principalmente grupos fenólicos y carboxílicos, carbonilos y azúcares. Igualmente contienen radicales libres estables. El peso molecular de las SH está comprendido entre 2 000 y 300 000 Daltons.

La distribución de los principales elementos de las SH, obtenida mediante un análisis elemental, es la siguiente: C (35-60 %); O (30-50 %); H (3-8 %); N (0,3-4 %); S (0,1-4 %). La distribución de los grupos funcionales y de los dominios estructurales analizada mediante una RMN-¹³C y expresada en % de carbono total es la siguiente: alifáticos insaturados (5-50 %); N-alquil metoxilo (0,5-15 %); glúcidos (10-50 %); aromáticos (5-50 %); carboxílicos (5-30 %); cetónicos (1-15 %); fenol (3-10 %).

Si la estructura y las propiedades precisas de una muestra dada de SH dependen de la fuente de suelo y de agua, y de las condiciones específicas de extracción, las propiedades medias de los AH, de los AF y de la humina de orígenes deferentes son, no obstante, notablemente similares.

Las SH pueden extraerse a partir de materias orgánicas (turba, leonardita, suelos, compost de desechos animales y vegetales...) con la ayuda de un agente alcalino tal como hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH). El extracto orgánico alcalino así obtenido puede separarse a continuación mediante una acidificación en AH (solubles en agua a un pH alcalino, pero insoluble a un pH ácido), en AF (solubles en agua a cualquier valor de pH), y en humina (residuo insoluble en agua a cualquier pH). En efecto, al contrario que los AF, los AH precipitan tras la adición de un ácido fuerte (por ejemplo, ajustado a pH 1 con HCl). La humina no puede ser extraída, ni con una base

fuerte ni con un ácido fuerte. Los AH también pueden separarse de nuevo en AH gris (insoluble a pH neutro y a una fuerza iónica superior a 1 M) y en AH pardo (soluble a pH neutro y a una fuerza iónica superior a 1 M).

5 Las SH acuáticas contienen únicamente AH y AF, y estos compuestos generalmente son eliminados del agua mediante una disminución del pH hasta 2 y la adsorción de estos compuestos en una columna de resina apropiada, como por ejemplo, una resina adsorbente de naturaleza polimérica comercializada bajo la denominación Amberlite® XAD. Los AH y los AF son extraídos de la resina con una base fuerte, además el pH se reduce hasta 1 para precipitar los AH. La separación con una columna de resina (por ejemplo, una resina adsorbente de naturaleza polimérica de tipo XAD) es igualmente utilizada para la separación de los AF a partir de material no húmico extraído a partir de suelos tales como los aminoácidos, los péptidos, los azúcares, etc. A un pH ácido (de 3-4), los AF se adsorben sobre la resina, mientras que el material no húmico pasa a través de la columna.

15 Además de estas SH de origen natural, igualmente se pueden utilizar las SH de síntesis (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, sustancias húmicas oxidadas tales como los ácidos oxihúmicos y oxifúlvicos, etc.). Por otro lado, las sustancias húmicas pueden proceder de un procedimiento de síntesis (Hanninen et al., 1987, The Science of the Total Environment, 62, 201-210) o de la transformación de sustancias húmicas naturales, particularmente por hemisíntesis. Estas deferentes SH puede ser utilizadas individualmente o bien en forma de mezclas de varios tipos de SH.

20 En el marco de la invención no importa cuál de las fracciones de las sustancias húmicas pueda ser utilizada. Preferentemente, se utilizan los ácidos húmicos y/o los ácidos fúlvicos, y de forma aún más preferida, únicamente los ácidos húmicos. La fuente orgánica utilizada para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención puede comprender en particular la fracción parda y/o gris de los ácidos húmicos.

25 Para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención, la fuente de fosfato insoluble puede ser cualquier producto, preferentemente de origen natural, que contenga fosfato insoluble, tal como rocas fosfatadas (es decir, apatita, estruvita, vivianita o los correspondientes fosfatos de síntesis), coproductos de origen animal (generalmente harinas animales procedentes de esqueletos), coproductos formados durante la síntesis de polifosfatos, tales como fosfatos metálicos y cenizas de materias animales o vegetales. Las rocas fosfatadas constituyen una fuente preferida de fosfato insoluble.

30 Preferentemente, las rocas de fosfato o el material fosfatado de partida son triturados antes de ser incorporados a la reacción. El tamaño de las partículas procedentes de la trituración no es una característica limitante para la implementación de la invención. La utilización de partículas en las que el 80 % posee un tamaño medio inferior a 100 micrómetros es, no obstante, particularmente ventajosa en el marco de la presente invención.

35 La reacción por ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble con la fuente orgánica se lleva a cabo eventualmente en presencia de un ácido mineral u orgánico. En efecto, si se utiliza como fuente orgánica una materia orgánica bruta que previamente es activada mediante un ácido, no es necesaria la adición de nuevo de ácido para poder llevar a cabo el ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble. En cualquier caso, el experto en la materia sabrá si la presencia de un ácido es necesaria de nuevo o no para llevar a cabo el ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, y adaptar las condiciones requeridas en consecuencia, como se describe particularmente en "The Fertilizer Manual", KLUWER Academic Publisher, 1998.

45 En efecto, en el ámbito de la preparación de los compuestos fosfatados según la invención, es bien conocido que es necesario respetar una cantidad de reacción del ácido para poder proceder al ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble.

50 A este efecto, la cantidad total de ácido presente para proceder al ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, que es aportada a la vez por la materia orgánica y particularmente la acidez residual tras la activación previa de ésta, y por el ácido libre eventualmente añadido, se calcula directamente en función de la cantidad de fosfato insoluble aportada, basándose esta última particularmente en su título expresado en P₂O₅. Así, el experto en la materia sabe determinar la necesidad y la cantidad de ácido requerida para estar en la proporción de la reacción de ataque ácido y para respetar las características técnicas finales de un fertilizante fosfatado comercial, que son particularmente de entre el 16 % y el 22 % de P₂O₅ soluble en H₂O para un superfosfato simple, y de entre el 40 % y el 48 % de P₂O₅ soluble en H₂O para un superfosfato triple.

60 Por ejemplo, para la fabricación de un superfosfato simple (en polvo y o granulado), la proporción entre la cantidad de fosfato insoluble para un título de P₂O₅ del 33 %, y ácido sulfúrico, es de aproximadamente 1,60:

Rocas fosfatadas (33 % de P ₂ O ₅)	626 kg
Ácido sulfúrico (al 96 %)	390 kg

65 No obstante, tampoco se excluye la adición de nuevo de ácido para atacar la fuente de fosfato insoluble. En este caso, se puede añadir el mismo ácido o una mezcla de ácidos como el que se ha utilizado para la activación de la fuente orgánica, o bien un ácido o una mezcla de ácidos diferente(s) al que se ha utilizado para la activación de la

fuentes orgánicas.

Por el contrario, si no se utiliza como fuente orgánica una materia orgánica bruta activada por un ácido, será necesaria la adición de un ácido para poder llevar a cabo el ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, como se ha descrito anteriormente.

Los ácidos que pueden ser utilizados para el ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención son los mismos que aquellos que pueden ser utilizados para la activación, dado el caso, de la fuente orgánica, es decir, cuando ésta se utiliza en su estado bruto, es decir, directamente en su estado natural.

Con respecto al ácido mineral que es posible utilizar para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención, se pueden citar, por ejemplo, ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico, clorhídrico o sus mezclas, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.

Entre los ácidos orgánicos que pueden ser utilizados en el procedimiento de preparación de los compuestos fosfatados según la invención, igualmente se pueden citar, por ejemplo, ácido cítrico, oxálico, acético, maleico, malónico, succínico, málico, fumárico, tártrico, pirúvico, oxalacético, cetoglucónico, butírico, propanoico o sus mezclas, preferentemente ácido oxálico, ácido cítrico o sus mezclas.

La temperatura y la presión durante la reacción de ataque de la fuente de fosfato insoluble no representan unos parámetros limitantes, aunque la reacción se lleva a cabo habitualmente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente (aproximadamente de 20 a 25 °C) y aproximadamente 120 °C, y a la presión atmosférica. Por otro lado, la reacción generalmente se lleva a cabo durante un periodo de tiempo de entre aproximadamente 1 min y aproximadamente 60 min, preferentemente de entre aproximadamente 5 min y 45 min aproximadamente, y de una forma particularmente preferida, de entre aproximadamente 15 min y aproximadamente 30 min.

Los ingredientes que se utilizan durante la activación previa de la fuente orgánica utilizada en estado bruto para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención se implementan en las siguientes cantidades:

- del 70 % al 98 % en peso de un ácido mineral u orgánico, preferentemente del 80 % al 95 % en peso,
- del 1 % al 30 % en peso de una fuente orgánica, preferentemente del 5 % al 20 % en peso, (entendiéndose que la suma de estos ingredientes es igual al 100 %).

Los títulos de los ácidos minerales y orgánicos utilizados para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención, y en particular como los descritos anteriormente, son siempre de calidad técnica, no purificados, bien, por ejemplo, para el ácido sulfúrico, con una pureza del 78 % al 93 %, o para el ácido fosfórico, con una pureza del 75 % al 85 %.

Durante el ataque ácido de la fuente de fosfato insoluble, los ingredientes que son utilizados para la preparación de los compuestos fosfatados según la invención se implementan en las siguientes cantidades:

- del 30 % al 50 % en peso de un fosfato insoluble, preferentemente de rocas fosfatadas, preferentemente del 35 % al 45 % en peso, y
- del 50 % al 70 % en peso de materia orgánica bruta activada por un ácido, preferentemente del 55 % al 65 % en peso, (entendiéndose que la suma de estos ingredientes es igual al 100 %).

Los ingredientes que son utilizados durante la reacción de preparación de los compuestos fosfatados según el segundo aspecto de la invención se implementan en las siguientes cantidades:

- del 40 % al 60 % en peso de rocas fosfatadas trituradas, preferentemente del 40 % al 55 % en peso,
- del 30 % al 60 % en peso de un ácido mineral u orgánico, en particular de ácido sulfúrico o fosfórico, preferentemente del 37 % al 58 % en peso, y
- del 0,2 % al 10 % en peso de una fuente orgánica, preferentemente del 2 % al 8 % en peso, (entendiéndose que la suma de estos ingredientes es igual al 100 %).

Preferentemente, los compuestos según la invención se obtienen (i) bien haciendo reaccionar rocas fosfatadas con la turba en bruto previamente activada con ácido sulfúrico o fosfórico, (ii) bien haciendo reaccionar rocas fosfatadas con ácido sulfúrico o fosfórico en presencia de ácidos húmicos extraídos a partir de leonardita o de turba.

La presente invención se implementará preferentemente en ausencia de compuestos que pudieran impedir la formación de complejos de organo-calcio-fosfato estables, como por ejemplo, los compuestos que poseen al menos una función amina libre o sus análogos, que son capaces de dar lugar, por ejemplo, a la formación de amidas o de puentes o enlaces con las funciones carboxílicas de la materia orgánica. No obstante, si dichos compuestos están presentes durante la implementación del procedimiento según la invención, su cantidad deberá ser inferior al 5 % en peso con respecto al peso de la materia orgánica seca. En cualquier caso, el contenido en compuestos aminados o

en análogos debe ser inferior, y no igual, al contenido en grupos carboxílicos en el producto final.

La concentración de materia orgánica presente en el producto final obtenido no es una característica limitante, pero de forma preferida esta concentración está comprendida entre el 2,5 y el 25 %.

5 Según un tercer aspecto, la invención tiene por objeto la utilización de uno o de varios compuestos fosfatados que se obtienen según el procedimiento descrito previamente, como fertilizantes.

10 Después de la implementación del procedimiento, los compuestos fosfatados se presentan en forma de un polvo. No obstante, para su acondicionamiento y/o su utilización, los compuestos fosfatados procedentes de la reacción pueden ser presentados en forma de polvo, de gránulos o de pastillas mediante los procedimientos de formulación bien conocidos en la técnica.

15 La cantidad de compuestos fosfatados según la invención que se va a aplicar en el suelo varía en función del tipo de suelo y de los cultivos, y de la forma en la que se presentan estos compuestos.

20 Por ejemplo, los compuestos que contienen del 16 al 18 % de P_2O_5 soluble en agua, y que se presentan en forma de polvo o de gránulos, serán aplicados en un intervalo que varía entre 100 y 500 kg/hectárea. Se entiende que el experto en la materia sabrá adaptar estos parámetros para la utilización de los compuestos según la invención.

25 Los compuestos fosfatados procedentes de la reacción según la invención pueden ser utilizados solos o mezclados con otra composición de fertilizantes. En este último caso, pueden utilizarse particularmente, ingredientes de una composición de fertilizantes más complejos que contienen diferentes nutrientes (nitrógeno, potasio, fósforo, magnesio, calcio y oligoelementos, como por ejemplo, en los fertilizantes nitrogenados (N), fosfatados (P), potásicos (K), nitrogenados-fosfatados (NP), nitrogenados-potásicos (NK) y nitrogenados-fosfatados-potásicos (NPK).

30 Por ejemplo, los compuestos fosfatados según la invención pueden ser utilizados en una mezcla con un fertilizante NPK con una composición de un 8 % de N, un 15 % de P, un 15 % de K, un 2 % de MgO, un 0,1 % de Cu y un 0,1 % de Fe.

35 La obtención de los compuestos fosfatados según la invención se describirá con más detalle en los ejemplos que siguen, y que se refieren a la **figura 1** anexa, que representa la comparación del análisis de la difracción por rayos X obtenida con los compuestos (S18), que son los superfosfatos de la técnica anterior, y con los compuestos fosfatados (T) según la invención, que comprenden del 5 % al 25 % de materia orgánica.

Ejemplos

Ejemplo 1 - producción de los superfosfatos simples según la invención

40 *Pretratamiento o activación de la materia orgánica:*

45 Se ha preparado una suspensión con un 85 % en peso de ácido sulfúrico (al 70 %) (Asturiana de Zinc, España), y un 15 % en peso de turba negra (30 % de humedad) (Tolsa, España). Esta suspensión se mantiene en agitación constante durante 15 minutos a la temperatura ambiente (entre 20 y 35 °C) antes de llevar a cabo la reacción de ataque del fosfato insoluble. La turba negra utilizada comprende aproximadamente un 45 % (porcentaje expresado en materia seca) de grupos funcionales complejantes (grupos carboxílicos, fenólicos e hidroxílicos). Después de la activación con el ácido sulfúrico, la turba comprende aproximadamente un 36 % de grupos funcionales complejantes libres.

50 *Ataque del fosfato insoluble:*

55 A continuación se ha llevado a cabo la reacción con la fuente de fosfato insoluble mediante una mezcla durante aproximadamente 30 s a 100 °C, en un reactor Kuhlman para una reacción continua, de 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros) con 100 kg de la suspensión obtenida previamente (que contiene el ácido sulfúrico y la turba negra). El producto obtenido se ha colocado en una cuba en la que se ha continuado la reacción durante aproximadamente 25 min, después el producto se ha almacenado.

Ejemplo 2 - producción de los superfosfatos triples según la invención

60 *Pretratamiento o activación de la materia orgánica:*

65 Se ha preparado una suspensión mediante la mezcla de un 92 % (peso/peso) de ácido fosfórico (54 % de P_2O_5) (Fertiberia, España) y un 8 % (peso/peso) de turba negra idéntica a la utilizada en el ejemplo 1 (30 % de humedad) (Tolsa, España). Esta suspensión se mantiene en agitación constante durante 15 minutos a la temperatura ambiente (entre 20 y 35 °C) antes de llevar a cabo la reacción de ataque del fosfato insoluble.

Ataque del fosfato insoluble:

A continuación se ha llevado a cabo la reacción con la fuente de fosfato insoluble mediante una mezcla durante aproximadamente 30 s en un reactor Kuhlman para una reacción continua, de 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros) con 125 kg de la suspensión preparada como se ha descrito anteriormente (que contiene el ácido fosfórico y la turba negra). El producto obtenido se ha colocado en una cuba en la que se ha continuado la reacción durante aproximadamente 25 min, después el producto se ha almacenado.

Ejemplo 3 - producción de los superfosfatos simples según la invención*Pretratamiento o activación de la materia orgánica:*

Se ha preparado una suspensión mediante la mezcla de un 85 % (peso/peso) de ácido sulfúrico (al 70 %) (Asturiana de Zinc, España) y un 15 % (peso/peso) de lignosulfonato de calcio (Novibond®). Esta suspensión se mantiene en agitación constante durante 15 minutos a la temperatura ambiente (entre 20 y 35 °C) antes de llevar a cabo la reacción de ataque del fosfato insoluble. Después de la activación con el ácido sulfúrico, el lignosulfonato de calcio comprende aproximadamente un 90 % de grupos funcionales complejantes libres.

Ataque del fosfato insoluble:

A continuación se ha llevado a cabo la reacción con la fuente de fosfato insoluble mediante una mezcla durante aproximadamente 30 s, en un reactor Kuhlman para una reacción continua, de 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros) con 100 kg de la suspensión obtenida previamente (que contiene el ácido sulfúrico y el lignosulfonato de calcio). El producto obtenido se ha colocado en una cuba en la que se ha continuado la reacción durante aproximadamente 25 min, después el producto se ha almacenado.

Ejemplo 4 - producción de los superfosfatos simples según la invención*Ataque del fosfato insoluble:*

La reacción con la fuente de fosfato insoluble se ha llevado a cabo mediante la mezcla durante aproximadamente 30 s, en un reactor Kuhlman para una reacción continua, de 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros) con 85 kg de ácido sulfúrico (al 70 %) (Asturiana de Zinc, España), y 10 kg de ácidos húmicos extraídos previamente a partir de 30 kg de leonardita (Luengo, España) con la ayuda de 100 kg de una solución de sosa al 5 % durante 2 h. Los ácidos húmicos se han extraído a continuación mediante una acidificación de la mezcla de reacción; estos ácidos húmicos comprenden al menos un 90 % de grupos funcionales complejantes libres.

El producto obtenido se ha colocado en una cuba en la que se ha continuado la reacción durante aproximadamente 25 min, después el producto se ha almacenado.

Ejemplo 5 - constatación de la formación de los complejos de organo-calcio-fosfato en los compuestos fosfatados según la invención

Se han sintetizado diferentes compuestos fosfatados:

- (T): compuestos fosfatados preparados según la invención, según el ejemplo 1;
- (P): compuestos fosfatados preparados según el siguiente protocolo: se mezclan simultáneamente 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros), 85 kg de ácido sulfúrico (al 70 %) (Asturiana de Zinc, España) y 15 kg de turba en un reactor Kuhlman para una reacción continua durante 30 segundos y con una agitación fuerte, a una temperatura de aproximadamente 100 °C;
- (M): compuesto de superfosfato S18 mezclado con la turba en una proporción de S18:turba de 97,5:2,5 mediante una mezcla simple. El superfosfato S18 se obtiene mediante la mezcla simultánea de 100 kg de rocas fosfatadas (procedentes de Marruecos) previamente trituradas (80 % < 100 micrómetros) y 85 kg de ácido sulfúrico (al 70 %) (Asturiana de Zinc, España) en un reactor Kuhlman para una reacción continua durante 30 segundos y con una agitación fuerte, a una temperatura de aproximadamente 100 °C;
- (S18): compuesto de superfosfato S18.

La formación de los complejos de organo-calcio-fosfato es controlada mediante una RMN-¹³P para cada uno de los compuestos fosfatados sintetizados anteriormente (T), (P), (M) y (S18), según la técnica descrita por Riggle y Von Wandruszka, Talanta, 2007, 73, 953-958. Este seguimiento se basa en el hecho de que la formación de este tipo de complejos afecta a la anchura del pico que se corresponde con el fosfato inorgánico debido a la ocupación de los sitios coordinados del fosfato por parte del catión.

Los resultados están recogidos en la siguiente **Tabla 1** y demuestran claramente que la formación de los complejos de organo-calcio-fosfato se produce únicamente cuando los compuestos fosfatados se obtienen según la invención, y que las condiciones que se corresponden con los procedimientos de la técnica anterior particularmente no permiten la formación de estos complejos.

5

Tabla 1

Producto	Δ anchura del pico / fosfato inorgánico Δ Hz (1/2 altura)
T	88
P	0
M	0
S18	0

(Δ Hz (1/2 altura) representa la mitad de la altura del pico).

Ejemplo 6 - efecto de los compuestos fosfatados sobre la biodisponibilidad del fosfato

10 Se ha medido la biodisponibilidad del fosfato en el suelo después de la utilización de cada uno de los compuestos fosfatados preparados como se ha indicado en el anterior Ejemplo 5.

Se han añadido y mezclado, en distintas macetas de plástico de 300 ml que contienen 150 g de suelo calcáreo, cada uno de los compuestos (T, P, M, S18), a razón de 250 mg de fósforo por kg de suelo. Como blanco se ha utilizado una maceta de plástico de 300 ml que contiene 150 g de suelo calcáreo no tratado.

15

Las muestras de suelo tratadas se han homogeneizado y se les ha añadido agua desionizada de tipo I con el fin de alcanzar la capacidad en el campo (es decir, la capacidad de retención máxima de agua en el suelo), determinada previamente en una columna de suelo calcáreo humidificado, que se ha dejado rezumar libremente. Las macetas se han cerrado herméticamente y se han mantenido a la temperatura ambiente en la oscuridad durante 90 días. Se han extraído tres muestras por maceta 20, 30, 60 y 90 días después del comienzo del experimento, y se han secado antes del análisis. La biodisponibilidad del fosfato en el suelo se determina según el método de Olsen, que es un método utilizado clásicamente para la evaluación del grado de biodisponibilidad del fosfato en los suelos (Rowell D. L., Longman, UK, 1994, Soil Science, Methods and Applications).

20

25

Los resultados están recogidos en la siguiente **Tabla 2** y demuestran claramente el efecto beneficioso que proporcionan los compuestos fosfatados preparados según la presente invención sobre la biodisponibilidad del fosfato en el suelo con respecto a los compuestos preparados en la técnica anterior.

30

Tabla 2

Producto	P en el suelo (mg kg^{-1})
T	91
P	42
M	26
S18	45

Ejemplo 7 - efecto de los compuestos fosfatados para la fertilización fosfatada

35 Se ha estudiado el efecto de los compuestos de la invención sobre una vegetación en maceta, sembrada en un suelo arcilloso-calcáreo deficiente en P_2O_5 .

35

Para llevar esto cabo se han llenado 20 macetas de 5 litros con suelo arcilloso-calcáreo deficiente en P_2O_5 (arcilla: 38,4 % - calcáreo: 14,1 %; poder de fijación elevado sobre el P_2O_5 ; bajo contenido en fósforo Joret: 69 ppm (para una norma a 90) y en fósforo Olsen: 4 ppm (para una norma a 40)).

40

En las 8 macetas se han incorporado los compuestos fosfatados preparados según la invención según el ejemplo 1 (**T**), a una dosis equivalente a 160 U/ha, en otras 8 macetas el compuesto superfosfato S18 (**S18**) a la misma dosis, sirviendo las otras 4 macetas como blanco. Después se han sembrado en cada una de las macetas 5 g de Ray Grass italiano (*Lolium multitorum*), se ha esperado a que las plantas crezcan (aproximadamente 5 días después), después las plantas se han puesto en un invernadero y se ha añadido una solución nitrogenada equivalente a 50 U/ha.

45

45

Tres semanas después de introducirlas en el invernadero, se ha realizado un primer corte y se ha añadido a las plantas cortadas una solución nitrogenada equivalente a 100 U/ha. 16 días después del primer corte, se ha realizado un segundo corte y se ha añadido a las plantas cortadas una solución nitrogenada equivalente a 200 U/ha. 4 días

50

después del segundo corte, se ha realizado un tercer corte y se ha añadido a las plantas cortadas una solución nitrogenada equivalente a 200 U/ha. Se ha realizado un último corte 16 días después.

5 Se ha pesado la producción de materia fresca (MF) y de materia seca (MS) después de cada corte. Los resultados se presentan en las siguientes tablas 3 y 4.

Tabla 3

	Producción acumulada de MF g/maceta			
	Corte 1	Corte 1 + 2	Corte 1 + 2 + 3	Corte 1 + 2 + 3 + 4
Blanco *	12,38	19,95	23,72	28,54
S18 **	15,48	47,30	56,67	64,98
T **	14,05	44,38	58,12	72,06
* media de 4 macetas ** media de 8 macetas				

Tabla 4

	Producción acumulada de MS g/maceta			
	Corte 1	Corte 1 + 2	Corte 1 + 2 + 3	Corte 1 + 2 + 3 + 4
Blanco *	1,81	3,16	4,13	5,21
S18 **	2,14	7,00	8,72	10,68
T **	1,96	6,50	8,71	11,53
* media de 4 macetas ** media de 8 macetas				

10 Como se puede constatar por la lectura de las tablas 3 y 4, en los 4 cortes, los compuestos según la invención producen un 10,9 % más de MF y un 7,9 % más de MS, que el tratamiento con S18. El efecto aparece después del segundo corte; sobre una base de 100 de S18, la producción de MS para las macetas tratadas con los compuestos de la invención es de un 128 % ($p < 0.05$) en el tercer corte, y de un 144 % ($p < 0.05$) en el cuarto corte.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de compuestos fosfatados que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) activación de una materia orgánica bruta elegida entre la lignita, la leonardita, la turba, los compost vegetales, los lignosulfonatos que no contienen cationes monovalentes y las algas, llevándose a cabo dicha activación mediante reacción:
 - 10 (i) del 70 % al 98 % en peso, preferentemente del 80 % al 95 % en peso, de un ácido mineral u orgánico, con
 - (ii) del 2 % al 30 % en peso, preferentemente desde aproximadamente el 5 % hasta aproximadamente el 20 % en peso de una materia orgánica bruta, siendo la suma de (i) y de (ii) igual al 100 %, de forma que se libere al menos el 10 %, preferentemente al menos el 30 % de los grupos funcionales complejantes presentes en dicha materia orgánica bruta; y
 - 15 b) reacción
 - (i) del 30 % al 50 % en peso, preferentemente desde aproximadamente el 35 % hasta aproximadamente el 45 % en peso, de una fuente de un fosfato insoluble, con
 - 20 (ii) del 50 % al 70 % en peso, preferentemente desde aproximadamente el 55 % hasta aproximadamente el 65 % en peso, de una materia orgánica bruta activada por un ácido, siendo la suma de (i) y de (ii) igual al 100 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la materia orgánica bruta se elige entre la turba, la leonardita, la lignita y los compost vegetales.
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la materia orgánica bruta es la turba.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos grupos funcionales complejantes son grupos carboxílicos, grupos fenólicos y/o grupos hidroxílicos.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido mineral se elige entre ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico, clorhídrico o sus mezclas, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido orgánico se elige entre ácido cítrico, oxálico, acético, maleico, malónico, succínico, málico, fumárico, tártrico, pirúvico, oxalacético, cetoglucónico, butírico, propanoico o sus mezclas, preferentemente ácido oxálico, ácido cítrico o sus mezclas.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fuente de fosfato insoluble se elige entre rocas fosfatadas, coproductos de origen animal, coproductos formados durante la síntesis de polifosfatos, tales como fosfatos metálicos, y cenizas de materias animales o vegetales.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la fuente de fosfato insoluble está constituida por rocas fosfatadas.
- 45 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que se implementa en ausencia de compuestos que posean al menos una función amino libre o sus análogos, que son capaces de dar lugar a la formación de amidas o de puentes o enlaces con las funciones carboxílicas de la materia orgánica.
- 50 10. Procedimiento de preparación de compuestos fosfatados que comprende la reacción:
 - (i) del 40 % al 60 % en peso, preferentemente del 40 % al 55 % en peso, de rocas fosfatadas,
 - (ii) del 30 % al 60 % en peso, preferentemente del 37 % al 58 % en peso, de un ácido mineral u orgánico, y
 - (iii) del 0,2 % al 10 % en peso, preferentemente del 2 % al 8 % en peso, de compuestos orgánicos extraídos a partir de la lignita, la leonardita, la turba, de compost vegetales, de lignosulfonatos que contienen cationes monovalentes o de algas, y que poseen al menos un 10 %, preferentemente al menos un 30 %, de grupos funcionales complejantes libres,
 - 55 siendo la suma de (i), de (ii) y de (iii) igual al 100 %.
- 60 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dichos grupos funcionales complejantes son grupos carboxílicos, grupos fenólicos y/o grupos hidroxílicos.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el ácido mineral se elige entre ácido sulfúrico, fosfórico, nítrico, clorhídrico o sus mezclas, preferentemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus mezclas.
- 65 13. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que el ácido orgánico se elige entre ácido cítrico, oxálico, acético, maleico, malónico, succínico, málico, fumárico, tártrico, pirúvico, oxalacético, cetoglucónico, butírico,

propanoico o sus mezclas, preferentemente ácido oxálico, ácido cítrico o sus mezclas.

5 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la materia orgánica a partir de la cual se extraen los compuestos orgánicos utilizados contiene al menos un 5 %, preferentemente al menos un 10 %, y más preferentemente al menos un 40 % de ácidos húmicos.

10 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, que se implementa en ausencia de compuestos que posean al menos una función amino libre o sus análogos, que son capaces de dar lugar a la formación de amidas o de puentes o enlaces con las funciones carboxílicas de la materia orgánica.

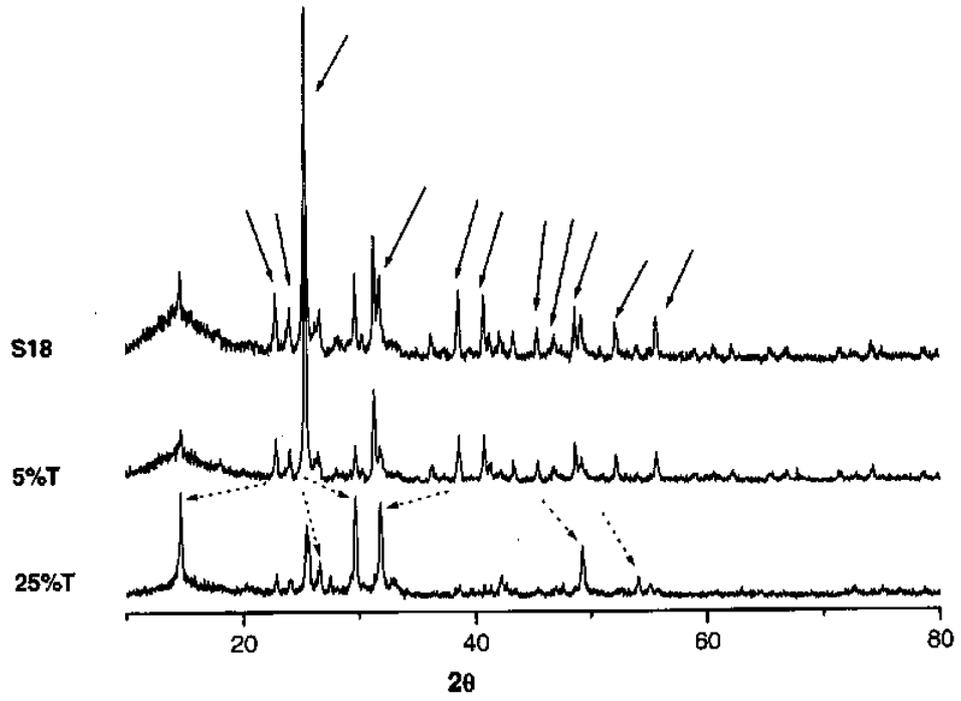


FIGURA 1