

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 133**

51 Int. Cl.:

**C05G 3/00** (2006.01)

**C05D 9/00** (2006.01)

**C05F 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2012 PCT/EP2012/052610**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2012 E 12703824 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2678296**

54 Título: **Uso de zeolitas en el suministro de oligoelementos**

30 Prioridad:

**22.02.2011 FR 1151430**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2017**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

**3 rue Michel Ange  
75016 Paris , FR y  
UNIVERSITÉ DE POITIERS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CHOLLET, JEAN-FRANÇOIS;  
JOLY, GUY y  
MAGNOUX, PATRICK**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

ES 2 624 133 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

Uso de zeolitas en el suministro de oligoelementos.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere al uso de zeolitas para aportar a las plantas oligoelementos asimilables, en particular mediante una composición que comprende una zeolita y un oligoelemento. El principal dominio de aplicación se refiere a la agricultura, más en particular a la prevención o la corrección de las carencias resultantes en oligoelementos de las plantas cultivadas en pleno campo o en cultivo sin suelo.
- 10 **[0002]** Los oligoelementos, en particular hierro, cobre, manganeso, cinc, boro, molibdeno, participan en dosis bajas en la nutrición de las plantas. Una carencia o un exceso de estos elementos puede provocar problemas en la vegetación. Así, la carencia de hierro se manifiesta en forma de clorosis de las hojas nuevas y puede producir en consecuencia la destrucción de la cosecha. En la actualidad, el único procedimiento que existe para corregir estos déficits consiste en aportes de hierro que forma complejo con moléculas orgánicas, en particular ácido etilendiamintetraacético (EDTA) o ácido etilendiamin-N,N-bis((2-hidroxifenil)acético) (EDDHA). Numerosos procedimientos conocidos se basan en el uso de estos complejos. Se trata de quelatos como por ejemplo el quelato de hierro usado para corregir la clorosis férrica. La tecnología de los quelatos no ha evolucionado prácticamente nada desde finales de los años cincuenta. Su coste es elevado, lo que limita su uso a las plantas de alto valor añadido como la vid, los cultivos hortícolas o de plantas ornamentales. Estos complejos son en su mayoría muy sensibles a la luz que los degrada y algunos de ellos son nada o muy poco estables en los suelos alcalinos. Evidentemente el contenido en oligoelementos no es modulable. Por ejemplo, el quelato de hierro-EDDHA contiene el 6% de hierro. Una cuestión que se plantea igualmente es la presencia futura en los suelos de los compuestos orgánicos con quelatos.
- 15 **[0003]** Estos procedimientos presentan numerosos inconvenientes tanto desde el punto de vista de la agronomía como del económico. En efecto, la aplicación de dichos complejos quelados es cara y no siempre resulta eficaz. Estos procedimientos conducen asimismo a problemas medioambientales debido a que se basan en la diseminación de compuestos orgánicos.
- 20 **[0004]** El documento US 2003/153466 A1 describe una composición a base de zeolita de tipo jordanita.
- [0005]** El documento DE 10 2004 023865 A1 describe un producto a base de zeolita hidrófila, de abono y de fibras celulósicas.
- 25 **[0006]** El documento WO 03/048076 A1 describe un procedimiento de producción de un abono que comprende zeolita y bentonita.
- [0007]** A partir del documento WO 2005/117581 se conoce una composición en forma de un granulado que comprende en particular un agente de tratamiento de las plantas y un núcleo de zeolita así como diferentes capas de diatomita o de uno o varios de otros materiales. Este documento no menciona el intercambio de elementos en la zeolita implementada, ni el uso de cantidades determinadas de oligoelementos asimilables y relativos a la cantidad de zeolita usada.
- 30 **[0008]** Así, existe la necesidad de permitir poder aportar a las plantas los oligoelementos necesarios para su crecimiento y que no presenten los inconvenientes ni los problemas de los procedimientos conocidos.
- 35 **[0009]** La presente invención se refiere así a un procedimiento que comprende el uso de una zeolita preparada de manera específica o modificada o de origen natural, cuyos cationes extrarreticulares Na<sup>+</sup> se intercambian por otros cationes implicados en la micronutrición de las plantas, para aportar a las plantas oligoelementos o mesoelementos asimilables en una cantidad del 0,1 al 25% en masa de zeolita.
- 40 **[0010]** Este procedimiento permite resolver en parte o en la totalidad los problemas de los procedimientos conocidos.
- 45 **[0011]** Este procedimiento permite en particular una aportación óptima de oligoelementos cerca de las raíces de la planta. En el ámbito de la agronomía, la invención permite liberar progresivamente un elemento mineral, en su caso un oligoelemento o un mesoelemento, cerca del sistema de raíces de la planta. Esto permite una prevención o una corrección de las carencias cuando sea necesario y sin dejar residuos tóxicos en el suelo.
- 50

**[0012]** Además, las zeolitas incorporadas al suelo no son contaminantes ya que manejan aluminio y sílice.

**[0013]** Este procedimiento según la presente invención presenta en particular las ventajas siguientes con respecto a los procedimientos conocidos que manejan quelatos:

5

- los compuestos obtenidos son estables;
- el contenido en el oligoelemento puede modularse sin dificultad y puede adaptarse a las necesidades particulares;
- no subsistirá en el suelo ningún residuo tóxico.

10 **[0014]** De manera ventajosa, las zeolitas usadas tienen un carácter hidrófilo y pueden captar hasta el 30 al 35% de su peso en agua, en general sin variación de volumen. Así, las zeolitas aportadas al suelo por el procedimiento según la invención pueden permitir una disminución de la frecuencia de los riegos. Además, pueden captar macroelementos (por ejemplo, amonio, potasio) de forma reversible, es decir, comportarse como un área de almacenamiento temporal y poner a disposición de la planta estos elementos en función de sus necesidades.

15

**[0015]** Además, la aplicación del procedimiento según la invención es especialmente sencilla y no necesita ningún material sofisticado o costoso. En este procedimiento no interviene ningún producto tóxico, donde el disolvente usado en general es agua desmineralizada, y la producción de cantidades importantes a escala industrial no supone problemas especiales. Los residuos de producción, muy a menudo constituidos por agua y sales minerales, pueden usarse asimismo en agrocultivos mediante una elección razonada de la sal usada al principio.

20

**[0016]** Además, el procedimiento según la invención permite liberar progresivamente un elemento mineral, en su caso un oligoelemento o un mesoelemento.

25 **[0017]** Así, la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende el uso de una zeolita preparada de manera específica o modificada o de origen natural, cuyos cationes extrarreticulares  $\text{Na}^+$  se intercambian por otros cationes implicados en la micronutrición de las plantas, con el fin de aportar a las plantas oligoelementos o mesoelementos asimilables en una cantidad del 0,1 al 25% en masa de zeolita.

30 **[0018]** Las zeolitas son derivados de aluminosilicatos que pueden existir en estado natural o haber sido modificados o preparados de manera específica. Existen diferentes tipos de zeolitas. Se conocen 35 zeolitas naturales y más de un centenar de zeolitas sintéticas. Cada tipo de zeolita se caracteriza por la arquitectura y el tamaño de su red. La zeolita faujasita (FAU) presenta una estructura idéntica a la de la faujasita natural. Está constituida, como las demás zeolitas, por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  unidos por sus átomos de oxígeno: 24  
35 tetraedros unidos de manera que forman 8 ciclos de 6 tetraedros y 6 ciclos de 4 tetraedros forman un cubo-octaedro denominado también jaula de sodalita o jaula  $\beta$ . La estructura de la zeolita FAU puede describirse como un ensamblaje de cubos-octaedros unidos entre sí por prismas hexagonales. Este ensamblaje hace aparecer una cavidad poliédrica de 26 caras denominada superjaula y que constituye la unidad de base de la microporosidad de esta zeolita. Las superjaulas son asimiladas en pseudoesferas de 13 Å de diámetro y de 850 Å<sup>3</sup> de volumen. Se  
40 comunican entre sí por medio de aberturas de 12 átomos de oxígeno (7,4 Å de diámetro). La jaula  $\beta$  tiene un diámetro de 7,4 Å y un volumen de 160 Å<sup>3</sup>. Está conectada con la superjaula por aberturas de 6 átomos de oxígeno de 3 Å de diámetro aproximadamente. La malla elemental de la zeolita FAU comprende ocho jaulas  $\beta$  y dieciséis prismas hexagonales.

45 **[0019]** Para el procedimiento según la invención, pueden implementarse una o varias zeolitas. La zeolita puede ser de origen natural o haber sido modificada o preparada de manera específica. Para el procedimiento según la invención pueden ser convenientes numerosas zeolitas. Como ejemplos de dichas zeolitas convenientes para el procedimiento según la invención, se puede citar las zeolitas descritas en Zeolithes (1996), 17, pág. 1-230 publicado por Elsevier Science. El procedimiento según la invención comprende generalmente la aplicación de una zeolita en  
50 la que la abertura de los poros es de 12 átomos.

**[0020]** Como ejemplos de zeolitas de abertura de poros de 12 átomos, se puede citar AFI (AIPAO<sub>4</sub>-5), AFR (SAPO-40), AFS (MAPSO-46), AFY (CoAPO-50), ATO (AlPO<sub>4</sub>.31), ATS (MAPO-36), BEA (Beta), BOG (Boggsita), BPH (Berilofosfato-H), CAN (Cancrinita), CON (CIT-1), DFO (DAF-1), EMT (EMC-2), FAU (Faujasita), GME (Gmelinita LTL (Linde tipo L), MAZ (Mazzita), MEI (ZSM-18), MOR (Mordenita), MTW (ZSM-12), OFF (Offretita), RON (Roggianita), VET (VPI-8).

55

**[0021]** Para el procedimiento según la invención, puede ser conveniente asimismo una zeolita cuya abertura de los poros es una abertura de 10 átomos u 8 átomos.

**[0022]** Como ejemplos de zeolitas de abertura de poros a 10 átomos, se puede citar AEL (AIPO<sub>4</sub>-11), AFO (AIPO<sub>4</sub>-41), AHT (AIPO<sub>4</sub>-H2), DAC (Dachiardita), EPI (Epistilbita), EUO (EU-1), FER (Ferrierita), HEU (Heulandita), LAU (Laumontita), MEL (ZSM-11), MFI (ZSM-5), MFS (ZSM-57), MTT (ZSM-23), NES (NU-87), -PAR (Partheita), STI (Stilbita), TON (Theta-1), WEI (Weinebeneita), WEN (Wenkita).

Como ejemplos de zeolitas de abertura de poros a 8 átomos, se puede citar ABW (Li-A (Barrer and White)), AEI (AIPO<sub>4</sub>-18), AFT (AIPO<sub>4</sub>-52), AFX (SAPO-56), APC (AIPO<sub>4</sub>-C), APD (AIPO<sub>4</sub>-D), ATN (MAPO-39), ATT (AIPO<sub>4</sub>-12-TAMU), ATV (AIPO<sub>4</sub>-25), AWW (AIPO<sub>4</sub>-22), BIK (Bikitaita), BRE (Brewsterita), CASO (Aluminosilicato de cesio (Araki)), CHA (Chabazita), DDR (Deca-dodecasil 3R), EAB (TMA-E), EDI (Edingtonita), ERI (Erionita), GIS (Gismondina), GOO (Goosecreekita), JBW (NaJ (Barrer and White)), KFI (ZK-5), LEV (Levyne), LTA (Linde tipo A), MER (Merlinoita), MON (Montesommaita), NAT (Natrolita), PAU (Paulingita), PI-H (Phillipsita), RHO (Rho), RTE (RUB-3), RTH (RUB-13), THO (Thomsonita), VNI (VP1-9), YUG (Yugawaralita), ZON (ZAPO-M1).

15 Pueden ser convenientes otras zeolitas de abertura de poros a 9, 14, 18 o 20 átomos, por ejemplo CHI (Chiavennita), LOV (Lovdarita), RSN (RUB-17), VSV (VPI-7), CLO (Cloverita), VFI (VPI-5), AET (AIPO<sub>4</sub>-8).

Las características de estas zeolitas conocidas se describen en Zeolithes (1996), 17, pág. 1-230 publicado por Elsevier Science, en particular en las páginas 9 a 12.

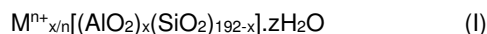
20

**[0023]** El procedimiento según la invención implementa una zeolita que comprende poros y jaulas. Los poros de la zeolita del procedimiento según la invención deben permitir el intercambio de cationes. En el sentido de la invención y de manera general, la zeolita presenta poros cuyo diámetro es de 4 a 8 Å, preferentemente de 5 a 7,5 Å, en particular de 7,4 Å. De manera general, la zeolita presenta un diámetro de superjaula alfa de 13 Å.

25

Como ejemplos de zeolitas en el sentido de la composición según la invención, se puede citar la zeolita NaX, Si/Al = 1,18 y volumen microporoso (VM) = 0,291 cm<sup>3</sup>/g, o la zeolita NaY, Si/Al = 2,43 y VM = 0,345 cm<sup>3</sup>/g, o incluso la zeolita HY comercial (HFAU40) con Si/Al = 32 y VM = 0,245 cm<sup>3</sup>/g.

30 De forma preferida, el procedimiento según la invención implementa una zeolita de tipo faujasita. Ventajosamente, estas zeolitas presentan poros grandes. Pueden obtenerse en una amplia variedad de composiciones haciendo variar la relación Si/Al y pueden representarse mediante la fórmula (I)



35

en la que

- M<sup>n+</sup> representa un catión de carga n, en general representa 1 o 2;

- x representa el número de cationes;

40

- [ ] representa la red de silicoaluminato caracterizada por la relación Si/Al;

- z representa el número de moléculas de agua zeolíticas.

**[0024]** Como ejemplos de zeolitas, se conocen en particular dos grandes tipos de faujasitas según la composición Si/Al:

45

- las faujasitas X, cuya relación Si/Al está comprendida entre 1 y 1,5;

- las faujasitas Y, cuya relación Si/Al está comprendida entre 1,5 y 3.

Pueden prepararse faujasitas que presentan relaciones más elevadas mediante procedimientos de desaluminación, en particular procedimientos de desaluminación post-síntesis.

50

Como zeolitas ventajosas según la invención, se pueden citar las zeolitas FAU obtenidas de una zeolita totalmente desaluminada hasta la faujasita NaX, Na<sub>96</sub>FAU.

55 De manera general según la invención, los parámetros de malla y las posiciones atómicas de la zeolita útil según la invención, en particular la faujasita, se han fijado según un modelo rígido. Es posible igualmente usar zeolitas, en particular faujasita, que presenten una cierta libertad de movimiento, en particular cationes; las deformaciones de las aberturas pueden influir igualmente en la descripción de la cantidad de moléculas almacenadas y en la dinámica de desorción de la composición según la invención.

De manera ventajosa, el procedimiento según la invención implementa una zeolita hidrófila. Dicha zeolita hidrófila puede elegirse entre las zeolitas deshidratadas, en particular entre las zeolitas deshidratadas y de abertura de poros de 12, 10 u 8 átomos. De manera habitual, dicha zeolita deshidratada puede obtenerse por las técnicas comunes de deshidratación.

El procedimiento según la invención comprende ventajosamente la aplicación de una zeolita hidrófila cuya relación Si/Al está comprendida entre 1 y 2000, preferentemente entre 1 y 1000, en particular entre 5 y 100.

10 **[0025]** La invención implementa zeolitas que poseen cationes compensadores extrarreticulares cuya función es neutralizar la carga negativa localizada en los tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  de la retícula. Estos cationes extrarreticulares son iones  $\text{Na}^+$  y podrán intercambiarse con otros cationes, en particular con los cationes implicados en la micronutrición de las plantas. En la fórmula (I), M representa dicho catión compensador.

15 La granulometría de la zeolita implementada según la invención puede elegirse de manera que se mejore la eficacia del procedimiento según la invención. La granulometría de la zeolita está comprendida generalmente entre 0,01 y 0,8 mm, preferentemente entre 0,1 y 0,5 mm, más en particular entre 0,2 y 0,4 mm. Una vez formulada, la zeolita puede presentarse en formas bastante numerosas, por ejemplo en forma de extruida o en forma de granulados, hechos generalmente a partir de zeolita en polvo y de un agente aglutinante.

20 **[0026]** Además de una zeolita, el procedimiento según la invención implementa un oligoelemento. Pueden implementarse asimismo varios oligoelementos. Puede ser conveniente un gran número de oligoelementos.

Según el procedimiento de la invención, el oligoelemento puede incluirse como una zeolita implementada.

25 De manera ventajosa, el oligoelemento se elige en función de la zeolita implementada, en particular en función de los parámetros de tamaño de poro, de volumen de jaula y del número de átomos de aluminio presentes en la estructura de la zeolita. Así, el oligoelemento se encuentra incluido como una zeolita. Como una zeolita, el oligoelemento se encuentra en la posición de intercambio, en particular mediante el establecimiento de enlaces iónicos con los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita. En el sentido de la composición según la invención, parte o la totalidad del oligoelemento puede encontrarse igualmente fuera de la retícula que constituye la zeolita.

30 Para la invención pueden ser convenientes numerosos oligoelementos. Estos oligoelementos se eligen preferentemente en función de su papel para la planta, en particular en las reacciones de oxidación-reducción del sistema enzimático de estas plantas, en particular la fotosíntesis, la fijación del nitrógeno, la reducción de los nitratos en la planta, la alteración de la respiración mitocondrial, etc. Así, el oligoelemento puede elegirse entre cobre, manganeso, cinc, molibdeno y hierro; preferentemente hierro o cobre.

40 Otros elementos pueden desempeñar una función en ciertas especies vegetales, en particular cobalto y selenio que pueden implementarse como oligoelementos según la invención. Para la invención, resulta conveniente también tener en cuenta los mesoelementos que son los elementos intermedios entre los elementos mayores y los oligoelementos, por ejemplo el calcio y el magnesio.

45 Para la presente invención, el oligoelemento que se implementa puede estar sustituido o combinado con uno o varios mesoelementos.

En el caso de las zeolitas faujasitas, los cationes compensadores extrarreticulares están distribuidos generalmente en tres tipos de sitios principales:

- 50 - los sitios I se encuentran en el centro de prismas hexagonales (16 posiciones por malla);  
 - los sitios II se encuentran en la superjaula, centrados en las ventanas hexagonales de los bloques de sodalitas (32 posiciones por malla);  
 - los sitios III están situados en las ventanas de la superjaula, fuera de los ejes cristalográficos de la zeolita (la presencia de los sitios III es específica de las estructuras de tipo X); así como en  
 55 - los sitios secundarios I', II' y III' que corresponden a posiciones simétricas a los sitios I, II y III con respecto al plano delimitado por la ventana hexagonal más próxima de un bloque de sodalita.

**[0027]** De manera especialmente ventajosa, la invención implementa una zeolita de tipo NaX en combinación con hierro.

**[0028]** Para la presente invención, la cantidad de oligoelemento varía entre el 0,1 y el 25% en masa de zeolita, preferentemente esta cantidad varía entre el 1 y el 20%, por ejemplo entre el 1,5 y el 15% en masa de zeolita.

5

**[0029]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de una composición implementada según la invención. De manera especialmente ventajosa, la composición según la invención puede prepararse según un procedimiento muy eficaz y sencillo. Este procedimiento implementa el principio general de intercambio de iones de zeolita por el o los cationes de los oligoelementos elegidos. Este intercambio se realiza con  
 10 agitación y en medio líquido, por ejemplo en agua. Así, para un intercambio de ion dado, la zeolita se pone en contacto con una solución acuosa de sal, por ejemplo de nitrato, sulfato, cloruro o acetato del catión para la sustitución de los iones de la zeolita, por ejemplo  $\text{Na}^+$ . La zeolita se mantiene en suspensión por agitación, generalmente a temperatura ambiente, en una solución salina cuya concentración puede adaptarse según la tasa de intercambio pretendida. Esta agitación se mantiene generalmente durante un tiempo que puede estar comprendido  
 15 entre unos minutos y unas horas, por ejemplo de 0,5 a 20 h, en particular de 2 a 10 h, por ejemplo durante 8 h. Una concentración de la solución salina de aproximadamente  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  es suficiente para tener un intercambio máximo. Para intercambios que implementan de 5 a 25 g de zeolita, el volumen de solución usado es igual por ejemplo a 10 ml por gramo de zeolita hidratada para intercambiar. A continuación se lava la zeolita (por ejemplo, 5 g de zeolita con 3 x 50 ml de agua), se aísla por filtración, por ejemplo en Büchner, y después se seca, por ejemplo en el horno a  
 20 una temperatura que puede variar alrededor de  $80^\circ\text{C}$  durante 2 a 20 h aproximadamente, en particular de 6 a 12 h.

De acuerdo con el procedimiento de preparación según la invención, es posible medir y controlar la tasa de intercambios de la zeolita usada. Así, el análisis elemental de los elementos de la zeolita, por ejemplo Al, Si, Na y el catión compensador, puede realizarse mediante la técnica de emisión ICP (induced coupled plasma).

25

De manera ventajosa, el procedimiento de preparación según la invención permite preparar composiciones cuyo contenido en oligoelementos varía entre el 0,1 y el 20% en masa de zeolita, preferentemente comprendido entre el 1 y el 15% en masa de zeolita.

**[0030]** Así, a partir de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), es posible preparar zeolitas de tipo X con contenidos en cobre comprendidos entre el 1 y el 10%. Los análisis ICP de las zeolitas hidratadas obtenidas conducen a tasas iónicas en porcentaje de Cu en la zeolita X (masa/masa) del 1,22, el 4,60, el 6,97 y el 10,1%.

Para preparaciones a gran escala, en particular del orden de 20 kg de zeolita NaX, es accesible un contenido del 5%  
 35 en cobre. Asimismo, a partir de la zeolita NaX y usando cloruro ferroso ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) pueden prepararse zeolitas con tasas comprendidas entre el 1 y el 20% (masa/masa), en particular tasas comprendidas entre el 2 y el 12%.

Asimismo pueden prepararse zeolitas intercambiadas con magnesio, por ejemplo con una faujasita NaY. En este caso, una tasa de intercambio catiónico de 0,32 corresponde a un contenido de magnesio del 1,2% (masa/masa).

40

Durante la preparación de la composición según la invención, el seguimiento del intercambio puede realizarse por dosificación según un procedimiento espectrométrico, por ejemplo con fenantrolina-1,10 (norma Afnor NF T 90-017) para la dosificación del hierro.

**[0031]** El material necesario para la preparación de la composición implementada según la invención es relativamente sencillo. Puede tratarse de un continente y de un sistema de agitación adaptados a las cantidades para preparar: por ejemplo, frascos de vidrio y agitador orbital para volúmenes del orden del litro, bidones o depósitos de material plástico y motor de agitación con agitador de palas para volúmenes de varias decenas de litros o más. Se implementan dispositivos análogos para preparaciones de escalas superiores, en particular a escala  
 50 industrial.

De manera ventajosa, la fase acuosa recuperada después de la filtración puede reutilizarse varias veces. Así se enriquece progresivamente en el catión compensador que proviene de la zeolita, por ejemplo  $\text{Na}^+$ , pero también igualmente  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  para una valorización ulterior de esta solución, en particular para la nutrición de los vegetales  
 55 en asociación con el anión obtenido de la sal implementada para el intercambio de catión, por ejemplo  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Así, esta solución puede reciclarse y valorizarse por la presencia, por ejemplo, de nitrato de sodio o de nitrato de amonio.

La invención se refiere así igualmente a dicho procedimiento cuyos subproductos pueden valorarse y elegirse entre

las sales del catión intercambiado de la zeolita y del contraanión del oligoelemento o del mesoelemento implementado.

**[0032]** La invención se refiere igualmente a un procedimiento de tratamiento de plantas por medio de una composición que comprende una zeolita intercambiada o que comprende uno o varios oligoelementos. De manera especialmente ventajosa, el procedimiento de tratamiento según la invención permite controlar la liberación del oligoelemento.

**[0033]** El procedimiento de tratamiento según la invención implementa muy a menudo dosis de oligoelementos comprendidas entre 0,1 y 600000 g/ha, preferentemente entre 10 y 50000 g/ha, por ejemplo entre 50 y 20000 g/ha. De manera ventajosa, el procedimiento según la invención implementa una dosis de oligoelemento aplicada por pie de planta tratada. En particular, el procedimiento según la invención puede implementarse por pie o cepa de vid o por árbol frutal. Así, para el hierro, estas dosis pueden estar comprendidas entre 0,12 y 0,30 g por cepa de vid o entre 1,8 y 15 g por árbol frutal.

Estas dosis podrían adaptarse de acuerdo con la composición según la invención que se usa así como según las condiciones climáticas, los posibles fenómenos de resistencia u otros factores naturales, la naturaleza del tratamiento o el grado de carencia, así como según las plantas o los lugares para tratamiento.

Con mucha frecuencia, para el tratamiento de las plantas, la composición implementada según la invención permite una liberación del oligoelemento en función del equilibrio de desorción desencadenado por la planta. Así es posible reducir las pérdidas de oligoelemento en el suelo dado que el oligoelemento penetra en la planta y después circula en el sentido de esta, desplazando el equilibrio de desorción en función de esta penetración directamente en el sentido de la planta. Durante la aplicación del procedimiento de tratamiento según la invención, el oligoelemento realiza una desorción principalmente de forma lineal. Sin embargo, algunos factores pueden permitir adaptar o influir en esta desorción.

Así, el carácter hidrófilo (caracterizado por la relación Si/Al) de la zeolita puede influir en la velocidad de desorción en agua (desorción estática): generalmente, cuanto más hidrófila es la zeolita, más rápida y constante es la desorción; la granulometría puede permitir igualmente una variación de la velocidad de desorción del oligoelemento, una mezcla apropiada de diversas granulometrías puede permitir manejar la remanencia y controlar la cantidad del material activo liberado con el tiempo; la tasa de carga puede influir igualmente, una zeolita cargada al máximo libera habitualmente una mayor cantidad de oligoelementos que una zeolita con carga baja o media.

Actuando sobre el conjunto de estos factores de manera específica o combinada, se puede llegar así a una combinación zeolita-oligoelemento que presenta el comportamiento deseado: en particular, una desorción lenta y constante del oligoelemento con el tiempo, evitando así un aporte demasiado masivo.

**[0034]** Las plantas que pueden tratarse mediante el procedimiento según la invención pueden elegirse entre: algodón; lino; vid; frutas y verduras tales como *Rosaceae sp.* (por ejemplo, frutas con pepitas como peras o manzanas, frutas con hueso como albaricoque, almendra y melocotón), *Ribesioideae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (por ejemplo, plátano, banana), *Rubiaceae sp.*, *Theaceae sp.*, *Sterculiaceae sp.*, *Rutaceae sp.* (por ejemplo, limón, naranja, pomelo); *Solanaceae sp.* (por ejemplo, tomates, patatas, pimientos, berenjenas), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (por ejemplo, lechuga), *Umbelliferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.*, *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, guisante), *Rosaceae sp.* (por ejemplo, fresa); grandes cultivos tales como *Graminae sp.* (por ejemplo, maíz, gazón, cereales tales como trigo, arroz, avena, cebada, triticale), *Asteraceae sp.* (por ejemplo, girasol), *Cruciferae sp.* (por ejemplo, colza), *Fabaceae sp.* (por ejemplo, cacahuetes, guisantes, judías), *Papilionaceae sp.* (por ejemplo, soja), *Chenopodiaceae sp.* (por ejemplo, remolacha); plantas oleaginosas tales como *Brassica napus* (por ejemplo, canola), *Brassica rapa*, *Brassica juncea* (por ejemplo, mostaza); *Brassica carinata*; *Ribesioideae sp.*, *Jugletaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Rubiaceae sp.* (como cafeto), *Theaceae sp.*, *Sterculiaceae sp.*, *Liliaceae sp.*, *Compositiae sp.* (tales como lechuga, alcachofa, endivia, achicoria), *Umbelliferae sp.* (tales como zanahorias, perejil, apio), *Cucurbitaceae sp.* (tales como pepinos, melones, calabazas), *Alliaceae sp.* (tales como cebollas, ajo), *Cruciferae sp.* (tales como col, brécol, chou pak choi, rábano, berro), *Leguminosae sp.*, *Chenopodiaceae sp.* (tales como espinacas, remolachas), *Malvaceae sp.*, *Asparagaceae*, cultivos hortícolas, por ejemplo de rosales, y especies forestales; o incluso los homólogos modificados genéticamente de estas plantas.

El procedimiento de tratamiento según la invención permite igualmente luchar mejor contra ciertas carencias de las

plantas para las que existen pocas soluciones eficaces. Por ejemplo, el procedimiento de tratamiento según la invención permite luchar contra las carencias de hierro o clorosis férrica, en particular de la vid o de los rosales.

**[0035]** Los ejemplos siguientes ilustran el procedimiento de la invención, en particular las ventajas de este procedimiento.

### Ejemplo 1: preparación de composiciones de zeolitas faujasitas NaX de intercambio con cobre

**[0036]** La composición que comprende una zeolita intercambiada se prepara a partir de una zeolita faujasita  $\text{Na}_{88}\text{X}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,2$ ) sintetizada industrialmente por Ceca (La Garenne Colombes, Francia). La zeolita empleada se usa tal cual, es decir, que no contiene aglutinante y no se conforma al principio.

Se usa un frasco de vidrio y un agitador orbital. La zeolita se pone en contacto con una solución acuosa de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) con el fin de sustituir los iones  $\text{Na}^+$  por cobre. La zeolita se mantiene en suspensión por agitación durante 8 horas a temperatura ambiente en la solución salina cuya concentración varía en función de la tasa de intercambio deseada. Para tener un intercambio máximo, la concentración de la solución es de aproximadamente  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Para intercambios en los que intervienen de 5 a 25 g de zeolita, el volumen de solución usado es igual a 10 ml por gramo de zeolita hidratada para intercambio. A continuación se lava la zeolita (para 5 g de zeolita, 3 x 50 ml de agua), se aísla por filtrado en Büchner y después se seca en el horno ( $80^\circ\text{C}$  durante toda la noche).

La tasa de intercambio de las zeolitas obtenidas se calcula a partir del análisis elemental de las faujasitas (porcentajes en masa de Al, Si, Na y catión compensador) realizado por la técnica de emisión ICP (Induced Coupled Plasma).

Los análisis ICP de las zeolitas hidratadas obtenidas conducen a las tasas iónicas presentadas en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	1.1	1.2	1.3	1.4
Cantidad de Cu en la zeolita X (% masa/masa)	1,22	4,60	6,97	10,1

### 30 Ejemplo 2: preparación de composiciones de zeolitas faujasitas NaX de intercambio con hierro

**[0037]** Según el procedimiento del ejemplo 1, la composición que comprende una zeolita intercambiada se prepara usando cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

La tasa de intercambio de las zeolitas obtenidas se calcula a partir del análisis elemental de las faujasitas (porcentajes en masa de Al, Si, Na y catión compensador) realizado por la técnica de emisión ICP (Induced Coupled Plasma).

Los análisis ICP de las zeolitas hidratadas obtenidas conducen a las tasas iónicas presentadas en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	2.1	2.2	2.3	2.4
Cantidad de Fe en la zeolita X (%masa/masa)	0,96	4,98	7,10	10,30

### Ejemplo 3: preparación de composiciones de zeolitas faujasitas NaY con intercambio de magnesio

**[0038]** Según el procedimiento del ejemplo 1, la composición que comprende una zeolita intercambiada se prepara usando cloruro de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ). La composición que comprende una zeolita intercambiada se prepara a partir de una zeolita faujasita  $\text{Na}_{56}\text{Y}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,4$ ) sintetizada industrialmente por Zeolyst International (Conshohocken, Pennsylvania, EE.UU.). La tasa de intercambio de las zeolitas obtenidas se calcula a partir del análisis elemental de las faujasitas (porcentajes en masa de Al, Si, Na y catión compensador) realizado por la técnica de emisión ICP (Induced Coupled Plasma). Los análisis ICP de la zeolita hidratada obtenida muestran una tasa iónica que corresponde a una cantidad de Mg en la zeolita Y (%masa/masa) del 1,2%.

### Ejemplo 4: preparación de composiciones de zeolitas faujasitas NaX con intercambio de cobre en escala semiindustrial

55



**[0039]** La composición que comprende una zeolita intercambiada se prepara a partir de una zeolita faujasita  $\text{Na}_{88}\text{X}$  ( $\text{Si}/\text{Al} = 1,2$ ) sintetizada industrialmente por Ceca (La Garenne Colombes, Francia). La zeolita empleada se usa tal cual, es decir, que no contiene aglutinante y no se conforma al principio: se dispersan 5 kg de zeolita NaX en una solución de 15 litros de agua destilada que contiene 915 g de nitrato de cobre trihidratado. Después de 8 horas de agitación mecánica, se decanta la solución durante 24 horas. A continuación se extrae la fase acuosa superior con ayuda de una bomba y se seca la zeolita en el horno a 80°C durante 8 horas. La zeolita que tiene un contenido del 5% en cobre así obtenida está lista para su empleo.

Se observará la sencillez y la rapidez de la aplicación del procedimiento.

10

#### **Ejemplo 5: tratamiento de plantas de rosales con una composición según la invención**

**[0040]** Se ha evaluado la capacidad de las zeolitas preparadas según el ejemplo 2 para corregir las carencias, en particular de hierro (clorosis férrica), una carencia común y fácil de identificar. Las plantas con clorosis se han obtenido trabajando en medio hidropónico con el fin de controlar perfectamente los aportes nutritivos.

15

Se han preparado esquejes de rosales enanos en vermiculita, un sustrato inerte que tiene buena capacidad de retención del agua. Las plantas se han dispuesto en 3 mesas de inundación y drenaje irrigadas de forma independiente por inmersión de las macetas a razón de 30 minutos al día en un líquido nutritivo elaborado según la fórmula de Hoagland y Snyder, Proc. Amer. Soc. Hort. Sci., 30, p288, 1933.

20

Se han constituido así tres lotes de plantas:

- un primer lote testigo recibe el líquido nutritivo en el que se ha suprimido el aporte de hierro;
- 25 - un segundo lote recibe el líquido nutritivo en el que se aporta el hierro mediante un quelato de hierro EDDHA (Sequestrène®, 6% de hierro) a razón de 17 mg de producto comercial por litro de solución (aproximadamente 1 mg de hierro por litro es decir 17,9  $\mu\text{M}$ ), finalmente
- un tercer lote recibe una solución nutritiva idéntica al lote testigo, es decir, desprovista de hierro. Sin embargo, en este caso, se incorpora directamente una zeolita dopada con aproximadamente el 5% de hierro (preparada según el ejemplo 2.2) en el sustrato de cultivo a razón de 2 dosis diferentes: 0,2 g o 1 g por maceta lo que representa, respectivamente, un aporte de 0,01 y 0,05 g de hierro por maceta. La zeolita se ha repartido en la superficie de la maceta y después se ha incorporado ligeramente en superficie.

30

Al principio, los esquejes se riegan con agua y después se colocan en una lámina contra heladas durante 2 semanas sin más riego suplementario, con el fin de lograr una higrometría máxima que favorezca el nacimiento de las raíces. A continuación se retira la lámina y se aplica el ciclo cotidiano de riego.

35

Los esquejes irrigados por una solución privada de hierro en su composición no se desarrollan y terminan por desaparecer. Las plantas que reciben la solución nutritiva suplementada con quelato de hierro se desarrollan sin embargo con una tendencia a la clorosis debida sin duda a un aporte en hierro insuficiente. Las plantas que han recibido por maceta 0,2 g de zeolita dopada con aproximadamente el 5% de hierro tienen un aspecto totalmente similar a las plantas tratadas con el quelato de hierro. Finalmente, las plantas que han recibido 1 g de zeolita dopada con aproximadamente el 5% de hierro por maceta no presentan ningún signo aparente de carencia. La clorosis férrica se ha corregido así perfectamente y las plantas han podido reanudar un crecimiento normal. Además, una vez liberada la totalidad del hierro, no quedará en el suelo más que la zeolita no contaminante que podrá además desempeñar un papel secundario beneficioso de «amortiguador» para macroelementos como el nitrógeno o el potasio.

45

#### **Ejemplo 6: tratamiento de plantas de vid con una composición según la invención**

50

**[0041]** Las experiencias del ejemplo 5 se han reproducido en la vid, una planta también muy sensible a las carencias férricas. Se plantan esquejes de vid de dos yemas (ramas jóvenes del año anterior) en fibras de lana de roca, disponiéndose a continuación estos últimos en mesas de inundación y drenaje para un riego cotidiano por inmersión (2 x 20 minutos/día). La solución nutritiva usada en este caso era a base de abono soluble Scotts (Peter professional, 20-20-20 General Purpose™). Este abono contiene el 0,05% de quelato de hierro-DTPA, cantidad insuficiente en el caso de la vid ya que los síntomas característicos de una clorosis férrica aparecen rápidamente durante el crecimiento de las partes herbáceas.

55

75 días después del esqueje, se constituyen 2 lotes distintos de plantas:

- el primero ha recibido la solución nutritiva de base suplementada con quelato de hierro-EDDHA (Sequestrène®, al final 27,9 µM de hierro en solución);

5 - el segundo se ha regado con la solución nutritiva de base y se ha incorporado una zeolita dopada con hierro en las fibras de lana de roca: se han taladrado 8 orificios a media altura de las fibras en su perímetro en los que se han repartido 0,25 g o bien 1 g de zeolita con aproximadamente el 5% de hierro (producido según el ejemplo 2.2).

10 75 días después de la puesta en cultivo en fibras de lana de roca (día D), se observa un intenso amarilleo de las hojas debido a una carencia de clorofila generada por un déficit en hierro. La adición de Sequestrène® (quelato de hierro-EDDHA) a la solución nutritiva en el D+12 se acompaña de un reverdecimiento de las hojas que no es total.

[0042] La incorporación en la fibra de lana de roca de zeolita dopada con aproximadamente el 5% de hierro en el D+6 conduce al inicio del reverdecimiento de la planta.

15 [0043] La incorporación en la fibra de lana de roca de zeolita dopada con aproximadamente el 5% de hierro en el D+43 conduce a un desarrollo muy vigoroso de las plantas, pero no es visible ningún rastro de carencia.

[0044] En el periodo considerado no aparece ninguna diferencia notable entre las dos dosis aplicadas (0,2 y 1 g de zeolita con aproximadamente el 5% de hierro por planta).

20 Una incorporación única de zeolitas dopadas con hierro en el sustrato de cultivo ha mostrado así una eficacia biológica al menos equivalente a la obtenida suplementando continuamente la solución nutritiva con hierro quelado por un compuesto orgánico (EDDHA). La carencia se corrige perfectamente y de forma duradera. Además, una vez liberada la totalidad del hierro, solo quedará en el suelo la zeolita no contaminante que podrá tener incluso un papel  
25 secundario beneficioso de «amortiguador» para macroelementos como el nitrógeno o el potasio.

**Ejemplo 7: tratamiento de plantas de rosales con una composición según la invención, control de la morfogénesis y resistencia a las enfermedades**

30 [0045] Para evaluar la posibilidad de sustituir los tratamientos conocidos para controlar la morfología de las plantas leñosas y ornamentales, en particular de los rosales, se han llevado a cabo experimentaciones de acuerdo con el uso de la invención.

35 [0046] De manera habitual, la morfología de las plantas leñosas ornamentales es controlada por el horticultor con ayuda de agentes reguladores del crecimiento. El paclobutrazol perteneciente a la familia de los triazoles es una de las sustancias activas que pueden encontrarse en estos productos reguladores del crecimiento. Esta molécula inhibe la biosíntesis de las giberelinas responsables en particular del alargamiento de los entrenudos.

40 [0047] Sin embargo, la toxicidad de los triazoles lleva al usuario a adoptar importantes precauciones y a respetar largos periodos de remanencias, por ejemplo de 120 días en la colza o de 30 días en el melocotonero.

[0048] Durante su aplicación en los cultivos, el agente regulador de crecimiento induce una reducción del crecimiento longitudinal y un aumento del crecimiento radial. El horticultor obtiene así plantas de tallos robustos que tienen un porte erecto que permite sostener numerosas inflorescencias.

45 [0049] Se trata por tanto de sustituir los tratamientos con paclobutrazol en el control de la morfogénesis de las plantas ornamentales.

50 [0050] Según el uso de la invención, se incorporan combinados de zeolita/cobre en los sustratos de cultivo o se aportan mediante una solución nutritiva.

[0051] Así es posible suprimir las pulverizaciones foliares a la vez que se permite una liberación lenta y duradera del cobre cerca del sistema radicular y controlar así las concentraciones de cobre disponibles para la planta tratada.

55 [0052] Las concentraciones de cobre absorbidas por la planta se han analizado aplicando una dosis de cobre en la savia del xilema por absorción atómica. Así, la savia del xilema de los rosales cultivados en un sustrato en el que se ha incorporado una zeolita con el 1% de cobre contiene  $4,35 \pm 0,5 \mu\text{mol.l}^{-1}$  de cobre, mientras que la savia de plantas testigo cultivadas en las mismas condiciones en el sustrato contiene solamente  $0,8 \pm 0,05 \mu\text{mol.l}^{-1}$ , es decir,

más de 5 veces menos. El cobre ha sido así liberado por la zeolita y absorbido después por la planta. Por tanto existe asimilación del cobre por la planta.

- [0053]** Durante el tratamiento de las plantas de rosales (variedad Marseille comercializada con la marca Forever) incorporando una zeolita con el 1% de Cu al sustrato de cultivo, se ha revelado una disminución del crecimiento longitudinal así como un aumento del crecimiento radial del tallo principal en comparación con las plantas testigo (Tabla 3). En el primer entrenudo, el diámetro del tallo de las plantas cultivadas en un sustrato que contiene una zeolita con intercambio del 1% de Cu aumenta aproximadamente en el 10% (ejemplo 7.3) en comparación con las plantas testigo (ejemplo 7.1) o tratadas con paclobutrazol (ejemplo 7.2). En el 4º entrenudo, el diámetro del tallo de las plantas cultivadas en un sustrato que contiene una zeolita con intercambio del 1% de Cu aumenta en aproximadamente el 13% (ejemplo 7.6) en comparación con las plantas testigo (ejemplo 7.4) y es idéntico al de las plantas tratadas con paclobutrazol (ejemplo 7.5). En cuanto a la longitud del tallo, el efecto del tratamiento con la zeolita con intercambio del 1% de Cu (ejemplos 7.3 y 7.6) es idéntico al efectuado por el paclobutrazol (ejemplos 7.2 y 7.5) tanto en el primer entrenudo como en el cuarto. Se observa así una reducción de aproximadamente el 25% de la longitud del tallo con respecto a las plantas testigo que no han recibido ningún tratamiento (ejemplos 7.1 y 7.4). Globalmente, el tratamiento por incorporación al sustrato de zeolita con intercambio del 1% de Cu produce plantas más homogéneas que las pulverizaciones de paclobutrazol.

Tabla 3

Medida	Nivel del 1 <sup>er</sup> entrenudo			Nivel del 4 <sup>o</sup> entrenudo		
	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6
Ejemplo	Testigo	Tratamiento paclobutrazol	Tratamiento zeolita 1% Cu	Testigo	Tratamiento paclobutrazol	Tratamiento zeolita 1% Cu
Diámetro del tallo (mm)	2,90 ± 0,02	2,90 ± 0,034	3,23 ± 0,01	2,86 ± 0,027	3,20 ± 0,04	3,23 ± 0,013
Longitud del tallo (cm)	2,60 ± 0,35	1,90 ± 0,32	2,00 ± 0,27	2,90 ± 0,50	2,20 ± 0,46	2,00 ± 0,32

- [0054]** Las zeolitas intercambiadas con cobre permiten obtener plantas de rosales que presentan tallos robustos y lignificados sin aplicación de reguladores de crecimiento (en comparación con el uso de paclobutrazol, denominación comercial Bonzi, como regulador de crecimiento de referencia en floricultura).
- 25 Por control visual y comparación (tabla 3), se constata que el tamaño de los tallos en cada maceta tratada con la combinación zeolita/cobre según la invención es homogéneo. Los tallos están muy florecidos y ramificados. Aumenta la lignificación de los tejidos del xilema, en particular de las paredes de las fibras. Así, el crecimiento longitudinal de los tallos estará limitado para favorecer el crecimiento radial.
- 30 **[0055]** Estos tratamientos con el 1% de cobre con respecto a la cantidad de zeolita han permitido igualmente constatar una resistencia a las enfermedades por una disminución de la sensibilidad al oidio de las plantas tratadas.

- [0056]** Además, la lignificación de los tejidos del xilema de los tallos y las hojas refuerza la estructura parietal. En consecuencia, se potencia la función de la barrera física que constituye la pared, reduciendo la sensibilidad de las plantas frente a los patógenos, en particular los hongos de superficie como el oidio.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una zeolita preparada de manera específica o modificada o de origen natural, cuyos cationes extrarreticulares  $\text{Na}^+$  se intercambian por otros cationes implicados en la micronutrición de las plantas, para aportar a las plantas oligoelementos o mesoelementos asimilables en una cantidad del 0,1 al 25% en masa de zeolita.
2. Uso según la reivindicación 1
- de una zeolita cuya abertura de los poros es de 12 átomos y que se elige entre AFI (AIPO<sub>4</sub>-5), AFR (SAPO-40), AFS (MAPSO-46), AFY (CoAPO-50), ATO (AIPO<sub>4</sub>.31), ATS (MAPO-36), BEA (Beta), BOG (Boggsita), BPH (Berilofosfato-H), CAN (Cancrinita), CON (CIT-1), DFO (DAF-1), EMT (EMC-2), FAU (Faujasita), GME (Gmelinita), LTL (Linde tipo L), MAZ (Mazzita), MEI (ZSM-18), MOR (Mordenita), MTW (ZSM-12), OFF (Offretita), RON (Roggianita), VET (VPI-8); o
  - de una zeolita cuya abertura de los poros es de 10 átomos y que se elige entre AEL (AIPO<sub>4</sub>-11), AFO (AIPO<sub>4</sub>-41), AHT (AIPO<sub>4</sub>-H2), DAC (Dachiardita), EPI (Epistilbita), EUO (EU-1), FER (Ferrierita), HEU (Heulandita), LAU (Laumontita), MEL (ZSM-11), MFI (ZSM-5), MFS (ZSM-57), MTT (ZSM-23), NES (NU-87), -PAR (Partheita), STI (Stilbita), TON (Theta-1), WEI (Weinebeneita), WEN (Wenkita); o
  - de una zeolita cuya abertura de los poros es de 8 átomos y que se elige entre ABW (Li-A (Barrer and White)), AEI (AIPO<sub>4</sub>-18), AFT (AIPO<sub>4</sub>-52), AFX (SAPO-56), APC (AIPO<sub>4</sub>-C), APD (AIPO<sub>4</sub>-D), ATN (MAPO-39), ATT (AIPO<sub>4</sub>-12-TAMU), ATV (AIPO<sub>4</sub>-25), AWW (AIPO<sub>4</sub>-22), BIK (Bikitaita), BRE (Brewsterita), CASO (Aluminosilicato de cesio (Araki)), CHA (Chabazita), DDR (Deca-dodecasil 3R), EAB (TMA-E), EDI (Edingtonita), ERI (Erionita), GIS (Gismondina), GOO (Goosecreekita), JBW (NaJ (Barrer and White)), KFI (ZK-5), LEV (Levyne), LTA (Linde tipo A), MER (Merlinoita), MON (Montesommaita), NAT (Natrolita), PAU (Paulingita), PI-H (Phillipsita), RHO (Rho), RTE (RUB-3), RTH (RUB-13), THO (Thomsonita), VNI (VP1-9), YUG (Yugawaralita), ZON (ZAPOM1); o
  - de una zeolita cuya abertura de los poros es de 9, 14, 18 o 20 átomos y que se elige entre CHI (Chiavennita), LOV (Lovdarita), RSN (RUB-17), VSV (VPI-7), CLO (Cloverita), VFI (VPI-5), AET (AIPO<sub>4</sub>-8).
3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2 de una zeolita de tipo faujasita.
4. Uso según las reivindicaciones 1 a 3 de una zeolita de fórmula (I)
- $$\text{M}^{n+}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{192-x}]\cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$
- en la que
- $\text{M}^{n+}$  representa un catión de carga n, en general representa 1 o 2;
  - x representa el número de cationes;
  - [ ] representa la redícula de silicoaluminato **caracterizada por** la relación Si/Al;
  - z representa el número de moléculas de agua zeolíticas.
5. Uso según las reivindicaciones 1 a 4 de una zeolita elegida entre las faujasitas X cuya relación Si/Al está comprendida entre 1 y 1,5 o entre las faujasitas Y cuya relación Si/Al está comprendida entre 1,5 y 3 o de una zeolita hidrófila.
6. Uso según las reivindicaciones 1 a 5 para aportar un oligoelemento elegido entre cobre, manganeso, cinc, molibdeno, selenio, cobalto y hierro o un mesoelemento elegido entre calcio y magnesio.
7. Uso según las reivindicaciones 1 a 6 para el que la cantidad de oligoelemento aportado varía entre el 1,5 y el 15% en masa de zeolita.
8. Procedimiento de tratamiento de plantas que comprende el uso según las reivindicaciones 1 a 7.
9. Procedimiento según la reivindicación 8 para luchar contra las carencias de hierro o clorosis férrica o para el tratamiento de la vid o los rosales.
10. Procedimiento de preparación de una composición que comprende una zeolita y un oligoelemento definidos según las reivindicaciones 1 a 7 por intercambio de iones de la zeolita por el o los cationes del oligoelemento o del mesoelemento elegido.

11. Procedimiento según la reivindicación 10 realizado en un disolvente no tóxico o realizado en agua.
  12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11 por intercambio de un ion de la zeolita elegido entre  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ .
  13. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 12 cuyos subproductos pueden valorarse y elegirse entre las sales del catión intercambiado de la zeolita y del contraanión del oligoelemento o del mesoelemento implementado.
- 10
14. Procedimiento según la reivindicación 13 para el que el contraanión del oligoelemento o del mesoelemento se elige entre  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .