

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 394**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 25/37</b>	(2006.01) <b>A23K 20/24</b>	(2006.01)
<b>C01B 25/38</b>	(2006.01) <b>A23K 20/26</b>	(2006.01)
<b>C01B 25/45</b>	(2006.01) <b>A23K 20/20</b>	(2006.01)
<b>C05B 7/00</b>	(2006.01) <b>A23L 33/16</b>	(2006.01)
<b>C05B 9/00</b>	(2006.01) <b>A23L 33/165</b>	(2006.01)
<b>C05B 17/00</b>	(2006.01)	
<b>C05B 17/02</b>	(2006.01)	
<b>C05D 9/02</b>	(2006.01)	
<b>A23K 20/105</b>	(2006.01)	
<b>A23K 20/22</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012 PCT/EP2012/076734**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093042**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12813010 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2794473**

54 Título: **Composición de sustancias nutricias para sistemas biológicos**

30 Prioridad:

**21.12.2011 DE 102011056815**

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

**22.11.2017**

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)  
Rheinstrasse 27  
55257 Budenheim, DE**

72 Inventor/es:

**WISSING, ALBERTUS;  
BÜHLER, GUNNAR;  
GRAF, CHRISTIAN;  
SCHWARZ, KILIAN y  
RAPPAHN, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 643 394 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

Composición de sustancias nutritivas para sistemas biológicos

**Objeto de la invención**

5 La invención se refiere a una composición de sustancias nutritivas para sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y microorganismos.

**Antecedentes de la invención**

10 Sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y microorganismos requieren elementos inorgánicos (oligoelementos, elementos cuantitativos) y minerales para procesos fisiológicos y para la síntesis de sustancias activas. Las fuentes de sustancias nutritivas que se encuentran a disposición para sistemas biológicos de este tipo proporcionan elementos y minerales necesarios en cantidades muy diversas y manifestaciones químicas. Por lo tanto, puede ser necesario proporcionar a los sistemas biológicos sustancias nutritivas adicionales con elementos inorgánicos y minerales en cantidades adecuadas y en formas aprovechables.

15 Según diferentes estudios, más de 30 oligoelementos se consideran esenciales para procesos vivos. Los oligoelementos comprenden, en una gran parte, metales tales como, p. ej., hierro, cobre, manganeso y zinc, pero también algunos no metales tales como, p. ej., yodo, selenio, bromo y flúor.

Oligoelementos carentes en la alimentación de seres humanos, animales, plantas y microorganismos pueden conducir a síntomas de deficiencia, a efectos tóxicos o a un rendimiento reducido, por ejemplo en procesos microbianos tales como la biofermentación o en la producción de plantas y animales.

20 Factores esenciales para la disponibilidad de sustancias nutritivas son, junto a la capacidad de absorción de un sistema biológico, entre otros, las cantidades o bien concentraciones ofrecidas al sistema biológico y las formas en que se proporcionan las sustancias nutritivas al sistema biológico. A las formas de las sustancias nutritivas mencionadas en último lugar pertenecen no sólo los compuestos propiamente dichos en los que se presentan las sustancias nutritivas, sino a menudo también las condiciones del entorno bajo las cuales se ofrecen las sustancias nutritivas al sistema biológico, por ejemplo el valor del pH.

25 La disponibilidad para las plantas de sustancias nutritivas en el suelo se ve influenciada por diversos factores. Así, por ejemplo, los oligoelementos B, Cu y Zn, en el caso de un valor del pH en el suelo entre 5 y 7, están óptimamente disponibles para las plantas, mientras que, por el contrario, Fe y Mn están mejor disponibles en el caso de un valor del pH inferior a 6, Ca y Mg, sin embargo, en el caso de un valor del pH por encima de 6,5. La disponibilidad para las plantas de los metales de transición en los suelos puede estar limitada de manera significativa por la formación de diferentes complejos. Óxidos y oxi-hidróxidos de Fe, Zn, Cu y Mn juegan un papel importante en la solubilidad de estos elementos en el suelo, jugando un papel decisivo el potencial redox predominante de la estructura respectiva del suelo.

35 Existen varios ejemplos de la bioquímica en los que oligoelementos metálicos en funciones específicas y, en particular, combinaciones de metales únicas transforman enormes masas en la biosfera. Por ejemplo, una combinación de manganeso y magnesio, así como su relación estequiométrica, juega un papel importante en procesos de fotosíntesis. Las relaciones de iones de molibdeno y magnesio o bien cobre y magnesio juegan un papel importante en la oxidación del sustrato y el subsiguiente almacenamiento de energía en procesos de digestión.

40 A pesar de que el hierro es uno de los elementos que se presenta con mayor frecuencia en el suelo, las cantidades disponibles para las plantas están limitadas en muchos suelos. Hierro de la mayoría de los minerales del suelo primarios se presenta en la forma de Fe(II) bivalente, pero mediante procesos de descomposición se oxida bajo condiciones aerobias y se establece como óxido de Fe(III). A pesar de que Fe(III) está presente esencialmente en grandes cantidades en los suelos, Fe(II) tiene la importancia fitofisiológica mayor, dado que es la forma de absorción bastante más preferible. También Fe(II) de fertilizantes convencionales se oxida rápidamente y precipita a menudo sin aprovechar en la matriz del suelo. Fertilizantes conocidos contienen hierro en forma de sulfato de hierro, sulfato de hierro y amonio, citrato de hierro y amonio, gluconato de hierro, ligninsulfonato de hierro o también en forma quelatizada. El sulfato de hierro tiene, por ejemplo, un contenido en hierro de aproximadamente 20%, es relativamente económico como fertilizante y puede ser distribuido como aplicación al suelo como aplicación a las hojas. Sin embargo, el sulfato de hierro aplicado al suelo es a menudo ineficaz, debido a reacciones de precipitación que se manifiestan rápidamente para formar Fe(III), en particular a valores del pH del suelo superiores a 7.

50 La aplicación a las hojas de oligoelementos puede mejorarse mediante agentes tensioactivos que actúan sobre la distribución y absorción de las sustancias nutritivas. Como agentes tensioactivos se emplean aceites vegetales, éster metílico de colza, derivados de albúmina, agentes humectantes iónicos y no iónicos, organosiliconas, polímeros, ceras, etc. Actúan como agentes humectantes para una humectación mejorada de la superficie de las hojas, como agentes de penetración para facilitar la absorción de las sustancias nutritivas en la planta o como adhesivos para mejorar la adherencia de las sustancias nutritivas sobre la superficie de las hojas.

5 Sulfato de hierro y quelatos de hierro con DTPA o EDTA se emplean a través de la aplicación a las hojas para eliminar o impedir clorosis, pero con un resultado diferente. Mientras que el sulfato de hierro es el compuesto más económico, los quelatos de hierro más costosos muestran a menudo un mejor efecto, dado que el hierro está presente en forma estabilizada y, además, puede ser absorbido también directamente por la hoja. Ensayos para mejorar la absorción de hierro a través de una aplicación a las hojas comprenden la formulación del sulfato de hierro junto con citrato o la aplicación directa de lignosulfonatos de hierro y sales de Fe(III) bajo condiciones de formulación ácidas.

10 Los quelatos de hierro aplicados al suelo son solubles en agua y en el caso de un riego intenso o durante el tiempo de baja vegetación en otoño e invierno son separados fácilmente por lavado de las zonas de las raíces de las plantas. Un problema posiblemente subestimado de algunos quelatos sintéticos es la capacidad de unión potencial de metales pesados con subsiguiente separación por lavado incrementad. Algunos quelatos de hierro actúan presumiblemente de forma negativa sobre microorganismos y micorrizas que se encuentran en el suelo.

15 Para mejorar la eficacia de formas de fertilizantes de hierro menos caras tales como, por ejemplo, sulfato de hierro, se propusieron los denominados fertilizantes de liberación controlada (CRF) con una liberación lenta definida de la sustancia nutricia. Otros enfoques se refieren a una expulsión en banda de sulfato de hierro con geles de poliacrilamida hidrofílicos, granulados de fertilizantes de hierro revestidos con azufre o la inmovilización de quelatos de hierro en gel de sefarosa. Diferentes compuestos de hierro cristalinos que se presentan de forma natural tales como vivianita ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) y piritita ( $\text{FeS}_2$ ) muestran una efectividad mayor que  $\text{FeSO}_4$ , pero están menos disponibles y, por lo tanto, son costosos.

20 La preparación de vivianita sintética se describe como relativamente económica y sencilla, al disolver el usuario final en agua sulfato de hierro heptahidrato y mono- o di-fosfato de amonio al mismo tiempo directamente en el lugar. El producto es una suspensión primeramente blanca que, sin embargo, adopta rápidamente un tono verdoso-azul, lo cual es característico de vivianita parcialmente oxidada. Con el fin de impedir que las partículas de vivianita, que presentan un tamaño de aproximadamente 2-10  $\mu\text{m}$ , se depositen en el fondo del recipiente de preparación, la suspensión se ha de agitar continuamente y emplear lo más rápidamente posible.

25 El experto en la materia conoce muchos indicios sobre efectos sinérgicos de diferentes elementos nutricios sobre plantas, en particular en el caso de la aplicación simultánea en la zona cercana a la rizosfera. Por ejemplo, amonio, sulfato o potasio deben aumentar la disponibilidad de hierro en suelos calcáreos de manera significativa mediante la acidificación fisiológica de la rizosfera.

30 Un abastecimiento suficiente de oligoelementos a los cultivos agrícolas y hortícolas es de importancia decisiva para la alimentación de los seres humanos y animales. En el foco de la investigación se encuentran concentraciones de hierro y zinc en productos alimenticios vegetales tales como cereales y arroz, y su biodisponibilidad. Es sabido que las concentraciones de oligoelementos, en particular en los cereales, se diferencian significativamente y pueden ser aumentados mediante medidas conocidas.

35 Aditivos de sustancias nutricias para la alimentación animal han de mejorar la calidad del pienso así como la salud y capacidad de rendimiento de los animales. Los animales criados para agricultura cubren la mayor parte de su demanda de oligoelementos a través de la alimentación vegetal que se les ofrece. Por lo tanto, la presencia de algunos oligoelementos en partes vegetativas de la planta y las semillas de la planta es de máxima importancia para la alimentación de los animales.

40 Al igual que en la alimentación de las plantas, también en la alimentación de los animales existen interacciones antagonistas conocidas entre los oligoelementos en el organismo. Una de las interacciones mejor investigadas se refiere a la relación antagonista de los oligoelementos cobre, molibdeno y azufre. Un exceso de azufre, molibdeno y hierro en la alimentación ha de emporar la absorción y el aprovechamiento de cobre. Esto conduce a síntomas de deficiencia, incluso en el caso de concentraciones suficientes de cobre en la alimentación. Por consiguiente, existe la necesidad de ajustar la alimentación de los animales en relación con las relaciones de concentración de las sustancias nutricias traza.

45 La provisión de sustancias nutricias en una composición adecuada es también de importancia decisiva para los microorganismos empleados en procesos microbiológicos (biotecnológicos) industriales, con el fin de optimizar la productividad del sistema respectivo.

50 La fermentación, es decir, el catabolismo de sustancia orgánica por parte de microorganismos bajo condiciones aerobias o anaerobias proporciona diversos productos finales. En este caso, junto a otros parámetros del proceso esenciales tales como temperatura, valor del pH, etc., la composición de sustancia nutricia óptima del medio es de importancia decisiva para el éxito. En función de la aplicación, pueden pertenecer a las sustancias nutricias importantes también oligoelementos esenciales tales como Cu, Co, Fe, Mn, Mo o Zn.

## 55 Misión

La misión de la presente invención consistía en proporcionar una composición de sustancias nutricias mejorada con respecto al estado de la técnica para sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y

microorganismos.

### Descripción de la invención

El problema de la invención se resuelve mediante una composición de sustancias nutricias que contiene al menos un fosfato monometálico o metálico mixto del tipo  $(M_1 M_2 M_3 \dots M_x)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  con  $0 \leq a \leq 9$ , representando (M1, M2, M3...Mx) un metal del fosfato monometálico o los varios metales del fosfato metálico mixto y que se eligen de Na, K, Mg, Ca, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y B, con la condición de que al menos uno de los metales en el fosfato se elija de Mn, Fe, Co y Ni, en donde el al menos un fosfato se puede preparar o se prepara

- a) preparando una disolución (I) acuosa que contiene al menos uno o varios de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni como cationes bivalentes, al incorporar en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico compuestos de metal(II), metal(III) y/o metal(IV) oxídicos o sus mezclas o compuestos con etapas de oxidación mixtas, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos de al menos uno de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni, junto con las formas elementales o aleaciones de al menos uno de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni, y los compuestos de metales oxídicos se hacen reaccionar con las formas elementales o aleaciones de los metales (en una reacción redox) para dar los iones de metales bivalentes,
- b) sólidos eventualmente contenidos se separan de la disolución (I) acuosa disuelta con ácido fosfórico,
- c) cuando el fosfato es un fosfato metálico mixto y, adicionalmente a los metales incorporados en la etapa a) en la disolución contiene otros metales elegidos bajo (M1, M2, M3...Mx), a la disolución (I) acuosa se le añade, además, al menos un compuesto de al menos uno de los metales (M1, M2, M3...Mx) en forma de una disolución acuosa o como sólido en forma de una sal, eligiéndose el al menos un compuesto preferiblemente de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos, hidróxido-carbonatos, carboxilatos, sulfatos, cloruros o nitratos de los metales,
- d) se proporciona una disolución de carga inicial (II) preparada a partir de una disolución acuosa de ácido fosfórico mediante neutralización con una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino o preparada a partir de una disolución acuosa de uno o varios fosfatos de metales alcalinos, con un valor del pH de 5 a 8,
- e) la disolución acuosa (I) se aporta dosificadamente a la disolución de carga inicial (II) y al mismo tiempo se aporta dosificadamente una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino de carácter básico de manera que el valor del pH de la mezcla de reacción obtenida se mantiene en 5 a 8, preferiblemente en 6 a 7, precipitando el fosfato del tipo  $(M_1, M_2, M_3 \dots M_x)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$ ,
- f) el fosfato precipitado de la disolución de reacción se separa, presentando el fosfato precipitado en la etapa f) del procedimiento una morfología en forma de plaquita de los cristales primarios y situándose el grosor de las plaquitas de los cristales primarios en el intervalo de 30 a 50 nm.

Un fosfato monometálico en el sentido de la presente invención es un fosfato del tipo  $M_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  con  $0 \leq a \leq 9$ , siendo M un metal elegido de Mn, Fe, Co y Ni. En el caso de un fosfato monometálico, el modo de escribir la fórmula  $(M_1 M_2 M_3 \dots M_x)$  representa por consiguiente un único metal M.

Un fosfato metálico mixto en el sentido de la presente invención es un fosfato del tipo  $(M_1 M_2 M_3 \dots M_x)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  con  $0 \leq a \leq 9$ , representando el modo de escribir la fórmula  $(M_1 M_2 M_3 \dots M_x)$  dos o más metales diferentes, de los que al menos uno se elige de Mn, Fe, Co y Ni. El o los restantes metales pueden elegirse de Na, K, Mg, Ca, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y B, exceptuado el o los metales elegidos ya de Mn, Fe, Co y Ni.

Los metales Mn, Fe, Co y/o Ni incorporados en la disolución (I) en la preparación de una composición de sustancias nutricias conforme a la invención se designan en esta memoria también como "metales principales". Los metales incorporados además opcionalmente en la disolución (I), elegidos de Na, K, Mg, Ca, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y B se designan en esta memoria también como "metales de dotación". Los metales de dotación pueden estar presentes en la disolución en forma de los iones de metales bivalentes, pero también pueden estar presentes en la disolución en forma de los iones de metales trivalentes o tetravalentes.

La preparación del producto conforme a la invención es sencilla y económica. La ventaja particular estriba en que la disolución (I) disuelta en ácido fosfórico y acuosa, preparada en una primera etapa de reacción, contiene únicamente los cationes de metales y aniones fosfato deseados o bien ácido fosfórico y no contiene o no contiene cantidades esenciales de iones no fosfato tales como sulfatos, nitratos o cloruros que a menudo son indeseados. Si se incorporan metales de dotación en forma de sulfatos, nitratos o cloruros, lo cual se encuentra dentro del marco de la invención, entonces esto tiene lugar habitualmente en cantidades muy pequeñas que no perjudican esencialmente la pureza del producto. El producto de acuerdo con la invención se distingue, por lo tanto, por una elevada pureza, con lo cual es óptimamente adecuado como sustancia nutricia sola o en mezclas complejas de sustancias nutricias.

La invención proporciona un principio de reacción extremadamente flexible con el que se puede preparar una pluralidad de sistemas de fosfato del tipo descrito en esta memoria, por ejemplo sistemas (pseudo)binarios,

(pseudo)ternarios y (pseudo)cuaternarios.

La preparación del fosfato monometálico o metálico mixto descrita en esta memoria ofrece la posibilidad de controlar, mediante la elección adecuada de las condiciones de precipitación tales como valor del pH, concentraciones, temperatura, etc., determinados parámetros de los materiales tales como fase cristalina y distribución de cationes, morfología, tamaño de los cristallitos y las partículas secundarias, así como de la pureza química de los productos obtenidos. Valen particularmente la pena en este caso productos con una fina morfología en forma de plaquita que presenten una fase cristalina unitaria y una distribución isotrópica de los cationes. La fina morfología en forma de plaquita permite una fina dispersión y ofrece, además, la superficie mayor posible con el fin de proporcionar las sustancias nutritivas a sistemas biológicos.

En muchos sistemas técnicos, pero también biológicos, la morfología del producto tiene un significado crítico para el éxito de la aplicación. Para la explicación se representaron ya arriba la importancia y el estado de la técnica en relación con la preparación de una vivianita sintética para el empleo como fertilizante. Los procedimientos utilizados según el estado de la técnica para la preparación de un fosfato de Fe(II) sintético  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (análogamente a la vivianita mineral) conducen a propiedades del producto que presentan una morfología de las partículas relativamente tosca. Frente a ello, de acuerdo con la invención se puede alcanzar una morfología muy fina en forma de plaquita que conduce a una disponibilidad mejorada, en particular de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  contenidos de manera primaria. El producto de acuerdo con la invención ofrece, por consiguiente, propiedades mejoradas frente al estado de la técnica para evitar y eliminar síntomas de deficiencia de sustancias nutritivas.

En la preparación del producto de acuerdo con la invención, en una primera etapa de reacción, los compuestos oxidicos de metales(II), metales(III) y/o metales(IV) se hacen reaccionar con metal elemental o aleaciones en un medio acuoso disuelto en ácido fosfórico en una reacción redox para dar los iones de metales bivalentes. El transcurso de la reacción redox descrita entre los metales elementales y los componentes oxidicos depende de sus superficies específicas respectivas, dado que la transferencia de electrones tiene lugar en la superficie límite. Como reacción secundaria concurrente para la transferencia de electrones de las formas de metales elementales a las formas de metales oxidicas se debe tener en cuenta la formación de gas hidrógeno. En este caso, se produce una transferencia de electrones de las formas de metales elementales a protones bajo la formación de radicales que forman gas hidrógeno mediante combinación en los radicales. Los tamaños de partículas de las formas de metales elementales y oxidicas empleadas deberían ser ajustadas, por lo tanto, entre sí, con el fin de contener la reacción secundaria y obtener el aprovechamiento mayor posible a partir de la disolución de la forma metálica oxidica económica. En general, se cumple que cuanto más fina sea la forma de metal elemental tanto antes se favorecerá la reacción secundaria cuando la forma oxidica no ofrezca una superficie activa lo suficientemente elevada.

En función de la composición de la disolución de reacción, componentes que no han reaccionado pueden permanecer en la disolución como residuos sólidos. En la medida en que en la disolución de reacción resultante estén contenidos todavía sólidos, éstos son separados preferiblemente de la disolución acuosa disuelta en ácido fosfórico durante la preparación de la composición de sustancias nutritivas conforme a la variante A. La separación de sólidos puede llevarse a cabo según todos los métodos conocidos adecuados para la separación de líquidos y sólidos, por ejemplo, filtración, centrifugación, sedimentación, etc.

Cuando el producto a preparar de acuerdo con la invención deba contener, adicionalmente a los metales incorporados en la disolución (I) en la primera etapa de reacción (reacción redox), además metales elegidos de (M1, M2, M3... Mx), se añade a la disolución acuosa (I) después de la primera etapa de reacción (reacción redox) al menos un compuesto de al menos uno de los metales (M1, M2, M3... Mx) en forma de una disolución acuosa o como un sólido en forma de una sal, eligiéndose el al menos un compuesto preferiblemente de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos, hidróxido-carbonatos, carboxilatos, sulfatos, cloruros o nitratos de los metales. La adición de estos metales tiene lugar convenientemente después de que los sólidos eventualmente contenidos hayan sido separados de la disolución (I) acuosa disuelta en ácido fosfórico. Alternativamente, la adición descrita de los metales puede tener lugar también directamente después de la preparación de la disolución (I) en la primera etapa de reacción (reacción redox) y antes de la separación de sólidos eventualmente contenidos. La separación de sólidos eventualmente contenidos tiene lugar entonces a continuación de la adición de los metales de dotación. Para determinadas aplicaciones puede no ser necesaria una separación de los sólidos contenidos. La separación no se lleva a cabo entonces. Una variante de este tipo está incluida por la presente invención.

Mediante la adición de sales de metales adecuadas (metales de dotación) en la forma mencionada se puede ajustar con mucha precisión el contenido deseado en metales o bien la relación de los metales entre sí en el producto a preparar. Esto es válido, ante todo, para metales que se emplean en una cantidad relativamente pequeña. Convenientemente, deben incorporarse compuestos de metales que no incorporen aniones perturbadores en la mezcla, con el fin garantizar una medida máxima de pureza del producto. Compuestos de metales de este tipo son, en particular, hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos que reaccionan o bien se descomponen bajo las condiciones ácidas reinantes bajo la formación de agua. En caso necesario, pueden emplearse tampones habituales para el experto en la materia, con el fin de evitar una precipitación prematura o bien descontrolada indeseada. Los carboxilatos pueden ser asimismo adecuados cuando las porciones de ácidos orgánicos que permanecen en la mezcla no perturben posteriormente o se descompongan o sean degradadas. La adición de los metales en forma de sus sulfatos, cloruros o nitratos puede ser asimismo adecuada para metales de

dotación cuando con ello el contenido en sulfatos, cloruros o nitratos en el producto no sobrepase determinados valores límite que se consideran todavía como aceptables para la aplicación respectiva.

La disolución de carga previa (II) utilizada en la preparación arriba descrita del fosfato monometálico o metálico mixto de la composición de sustancias nutritivas para la subsiguiente precipitación de los fosfatos es asimismo una disolución de fosfato con un valor del pH tamponado en el intervalo de 5 a 8. La disolución de carga previa se prepara a partir de una disolución acuosa de ácido fosfórico mediante neutralización con una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino o directamente a partir de una disolución acuosa de uno o varios fosfatos de metales alcalinos. Para la precipitación de los fosfatos de acuerdo con la invención, la disolución (I) acuosa se aporta dosificadamente a la disolución de carga previa (II). En virtud del bajo valor del pH de la disolución (I) disuelta en ácido fosfórico se dosifican en este caso al mismo tiempo una disolución acuosa de carácter básico de hidróxido de metal alcalino, con el fin de mantener el valor del pH de la mezcla de reacción obtenida en el intervalo de 5 a 8. Un valor del pH demasiado bajo de la disolución de carga previa (II) o bien de la mezcla de reacción resultante por debajo de un valor del pH de 5 tiene el inconveniente de que junto a la fase cristalina de acuerdo con la invención deseada, también se pueden formar otras fases cristalinas, p. ej., hidrógeno-fosfatos de metales o dihidrógeno-fosfatos de metales. Un valor del pH demasiado elevado de la disolución de carga previa (II) por encima de un valor del pH de 8 tiene el inconveniente de que se pueden formar trazas de hidróxidos de metales que representan una contaminación indeseada en los productos de acuerdo con la invención que son menos solubles y, por lo tanto, malamente disponibles como sustancia nutritiva. Preferiblemente, la disolución acuosa de carácter básico de hidróxido de metal alcalino se aporta dosificadamente de manera que durante la aportación dosificada de la disolución (I) en la mezcla de reacción se ajuste un valor del pH en el intervalo de 6 a 7. Esto tiene la ventaja de que se forma exclusivamente la fase cristalina de acuerdo con la invención.

Después de la precipitación del fosfato de acuerdo con la invención, éste se separa de la disolución de reacción. Esto tiene lugar también de nuevo según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo filtración, centrifugación, sedimentación, etc. El fosfato separado de la disolución de reacción se seca, es decir, se deshidrata entonces de manera conveniente. El secado puede tener lugar a elección bajo una atmósfera del entorno, bajo una atmósfera de gas protector y/o a presión reducida y/o a temperatura elevada (por encima de la temperatura ambiente, 25°C). Los procedimientos adecuados para ello son habituales para el experto en la materia en el sector y no requieren de una descripción detallada. De manera complementaria, se remite a los ejemplos que figuran más adelante. En el caso del secado, se separa agua libre del residuo separado de la disolución de reacción. En función del producto deseado, se separa, sin embargo, también agua de cristalización unida mediante el secado hasta una etapa de hidrato deseada del producto. Preferiblemente, el producto se seca hasta una etapa de hidrato  $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  con  $0 \leq a \leq 8$ , de manera particularmente preferida hasta una etapa de hidrato  $(M1 M2 M3 \dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a H_2O$  con  $0 \leq a \leq 3$ . Un secado hasta una etapa de hidrato con  $0 \leq a \leq 3$  tiene la ventaja con respecto a etapas de hidrato superiores de que se trata de una etapa de hidrato estable a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y, por consiguiente, no existen problemas en la posterior manipulación de los productos de acuerdo con la invención.

En una forma de realización particularmente preferida de la composición de sustancias nutritivas, el fosfato es un fosfato metálico mixto que contiene al menos 2 metales diferentes (M1 M2 M3... Mx). La invención tiene en el caso de la preparación de fosfatos metálicos mixtos considerables ventajas con respecto al estado de la técnica en relación con la eficiencia, los costes del procedimiento, el consumo de energía y la pureza alcanzable del producto. Además de ello, las porciones de los distintos metales en el fosfato metálico mixto se pueden ajustar de manera muy sencilla y precisa. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención permite, mediante la elección adecuada de las condiciones de precipitación tales como el valor del pH, concentraciones, temperatura, etc., controlar determinados parámetros de los materiales tales como la fase cristalina y la distribución de cationes, la morfología, el tamaño de los cristallitos y de partículas secundarias, así como la pureza química de los productos obtenidos. En el caso de los procedimientos conocidos, en los que se mezclan fosfatos y otras sales de metales y se llevan a precipitación, esto no es posible de una manera tan sencilla o sólo lo es de manera limitada. Además, métodos de preparación alternativos requieren de una mayor complejidad de lavado y, por lo tanto, van acompañados de una complejidad de energía y de fuentes esencialmente mayor.

El fosfato metálico mixto puede contener en teoría de manera arbitraria muchos metales diferentes dentro de la elección indicada en esta memoria. Preferiblemente, el fosfato metálico mixto contiene, sin embargo, no más de 10 metales diferentes (M1 M2 M3... Mx), de manera particularmente preferida no más de 6 metales diferentes. En la mayoría de los casos, convenientemente se preparará un fosfato metálico mixto del tipo de acuerdo con la invención con dos, tres o cuatro metales diferentes. A menudo, se desea preparar un fosfato metálico mixto que contenga uno o dos metales diferentes en elevadas proporciones en forma de los denominados metales principales y uno o varios metales, en cada caso en proporciones menores, como los denominados metales de dotación o dotaciones. Por ejemplo, ventajosamente, un fosfato de acuerdo con la invención que contiene manganeso o hierro como metal principal puede contener una pequeña proporción de otro metal, por ejemplo Mg, Zn o Cu.

En sistemas biológicos tales como plantas o microorganismos la provisión de la composición de sustancias nutritivas tiene una importancia decisiva para el mantenimiento de las funciones vitales y del crecimiento óptimo. La importancia de la composición cuantitativa y relativa de los oligoelementos esenciales ya se representó arriba para los sectores de aplicación alimentación vegetal y de animales, así como para la microbiología industrial. La ventaja de la composición de sustancias nutritivas de acuerdo con la invención consiste en la posibilidad de combinar

fosfatos metálicos mixtos con arbitrariamente muchos metales diferentes dentro de la elección definida en esta memoria. Además, pueden unirse de manera preestablecida metales de dotación. La complejidad analítica en el caso de la preparación precisa de mezclas de sustancias nutricias complejas se reduce claramente, dado que los componentes esenciales se presentan en un compuesto definido. Los productos de acuerdo con la invención

5 posibilitan la combinación óptima ajustada y el subsiguiente análisis de los distintos elementos, con el fin de satisfacer las necesidades de la nutrición vegetal y animal, así como de la microbiología industrial. La composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención puede contener un único fosfato monometálico o metálico mixto, pero también puede contener una mezcla a base de dos o más fosfatos monometálicos y/o metálicos mixtos, con lo cual la composición de sustancias nutricias se puede continuar adaptando todavía a los requisitos del sistema

10 biológico respectivo. Una composición de sustancias nutricias del tipo de acuerdo con la invención puede prepararse así también como un sistema de juego de construcciones a base de varios fosfatos base monometálicos y/o metálicos mixtos, con el fin de satisfacer los requisitos del sistema biológico respectivo.

En otra forma de realización preferida de la composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención, la precipitación del fosfato en la etapa e) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 105°C. En este caso,

15 la temperatura se puede mantener constante mediante una unidad de regulación adecuada en el intervalo de +/- 5°C en torno al punto deseado. Temperaturas mayores conducen, por lo general, a una cristalinidad más acusada o bien aceleran el crecimiento de los cristallitos de los productos. De manera particularmente preferida, la precipitación del fosfato se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 10 a 40°C, con lo cual no resulta, por lo general, necesidad alguna para el calentamiento y/o enfriamiento a favor de la economía y ecología del procedimiento.

En otra forma de realización preferida de la composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención, en la disolución (I) acuosa, antes de la aportación dosificada, se dispersa en la disolución de carga previa (II), una sustancia tensioactiva tal como agentes humectantes, agentes de penetración o adhesivos (aceites vegetales, éster metílico de colza, derivados de albúmina, humectantes iónicos y no iónicos, organosiliconas, polímeros, ceras, entre otros) u otros agentes activos tales como coadyuvantes de la formulación (tensioactivos, emulsionantes, agentes

25 espesantes, antiespumantes, o similares), quelatos sintéticos y orgánicos o bien productos secuestrantes, agentes de acidificación, fosfito, agentes fitoprotectores (incluidos protectores de los mismos), inhibidores, vitaminas que mejoran la calidad y eficacia de los productos de acuerdo con la invención en la posterior aplicación, así como amplían el sector de aplicación potencial.

Para el aumento de la estabilidad en dispersión de la composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención en una fase líquida puede ser ventajoso distribuir finamente en la fase líquida el producto de acuerdo con la invención mediante la acción de fuerzas mecánicas. Para ello, se adecúan, junto a métodos conocidos para la incorporación de elevadas fuerzas de cizallamiento, particularmente el uso de molinos de bolas con mecanismo agitador. Mediante el empleo de un molino de bolas con mecanismo agitador puede modificarse, junto a la distribución fina de los productos de acuerdo con la invención, también su tamaño medio de partículas o bien

30 tamaño de aglomerado. Así, p. ej., el tamaño medio de los granos se puede reducir a < 500 nm. La superficie específica (según el método BET) puede oscilar en este caso entre 2 – 90 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente entre 30 – 60 m<sup>2</sup>/g. Las dispersiones obtenidas son muy estables y, también después de varios días, apenas presentan una tendencia a la sedimentación del sólido. El experto en la materia conoce que la estabilidad de la dispersión se puede mejorar ventajosamente mediante la adición de sustancias tensioactivas.

En otra forma de realización preferida de la composición de sustancias nutricias, el fosfato se precipita tal como se ha descrito, pero a continuación no se aísla. Más bien, se aprovecha un exceso molar de ácido fosfórico que reina preferiblemente en la disolución con el fin de aportar a la disolución de reacción después de la precipitación otros cationes en forma de hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo o amoníaco bajo la formación de iones amonio hasta que la disolución de reacción presente un mínimo de conductividad. Puede ser conveniente

40 añadir a la disolución hidróxido de potasio para la neutralización, dado que el potasio representa un factor de crecimiento esencial para las plantas. La mezcla resultante, que se compone del sólido del fosfato de acuerdo con la invención, aniones fosfato, cationes potasio y/o cationes amonio se deshidrata a continuación a temperatura elevada y/o presión reducida, con lo que resulta un producto que, junto a las sustancias nutricias de acuerdo con la invención, contiene adicionalmente potasio y/o amonio disponible para la planta en forma de fosfatos.

En otra forma de realización preferida de la composición de sustancias nutricias, la disolución de carga previa (II) contiene los iones fosfato, calculados como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en una concentración en el intervalo de 0,35 a 1,85 mol/L. Una concentración de fosfato por debajo de 0,35 mol/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene el inconveniente de que la mezcla de reacción se diluye de manera innecesaria y en el caso de una aplicación comercial, debería tratarse un volumen

50 innecesariamente grande de filtrado. Una concentración de iones fosfato superior a 1,85 mol/L de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene el inconveniente de que la mezcla de reacción, en virtud de una elevada proporción de sólidos y de una viscosidad elevada resultante de la anterior no se puede mezclar a fondo de manera óptima. Con ello, se pueden producir gradientes de concentración locales, lo cual afecta negativamente a la formación de la fase cristalina deseada.

La composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención puede contener, además, componentes de acción ácida (agentes acidificantes), que entrega la composición junto con las sustancias nutricias contenidas de

60 una manera dependiente del tiempo y cuantitativamente controlada. El efecto de fertilizantes nitrogenados con contenido en amonio y de azufre elemental sobre el valor del pH de suelos cultivados en agricultura o tierra vegetal

es conocido. La composición de sustancias nutricias de acuerdo con la invención ofrece la posibilidad de integrar agentes de acidificación de diferente tipo tal como azufre elemental o sus formas oxidadas, por ejemplo sulfato, en el producto de acuerdo con la invención. Mediante efectos de acidificación previstos en el suelo, en particular en la zona de las rizosferas de plantas, el producto de acuerdo con la invención tiene propiedades potencialmente mejoradas frente a composiciones de sustancias nutricias según el estado de la técnica en el caso de evitar e impedir una deficiencia de sustancias nutricias, por ejemplo en suelos fuertemente calcáreos y alcalinos. Además, los productos de acuerdo con la invención presentan un carácter en sí ácido, es decir, dispersiones acuosas de los productos de acuerdo con la invención muestran un valor del pH ácido en el intervalo de 2 a 5.

Convenientemente, la concentración del ácido fosfórico en la disolución (l) acuosa preparada durante la preparación de sustancias nutricias de acuerdo con la invención asciende a 5% hasta 85%, preferiblemente a 10% hasta 40%, de manera particularmente preferida a 15% hasta 30%, de manera muy particularmente preferida a 20% hasta 25%, referido al peso de la disolución (l) acuosa.

En otra forma de realización preferida de la invención, la reacción de los compuestos de metales oxídicos se lleva a cabo con las formas elementales o aleaciones de los metales en la disolución (l) a una temperatura en el intervalo de 5°C a 105°C, preferiblemente en el intervalo de 10°C a 75°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 20°C a 50°C.

Además, es ventajoso llevar a cabo la reacción de los compuestos de metales oxídicos con las formas elementales o aleaciones de los metales en la disolución (l) bajo intensa mezcladura a fondo, con el fin de alcanzar una reacción uniforme e impedir concentraciones excesivas locales dentro de la disolución de reacción.

Convenientemente, la reacción de los compuestos de metales oxídicos con las formas elementales o aleaciones de los metales en la disolución (l) se lleva a cabo durante un espacio de tiempo de 1 min hasta 240 min, preferiblemente de 5 min a 120 min, de manera particularmente preferida de 30 min a 90 min. La duración de la reacción necesaria para una reacción suficientemente completa depende de los reaccionantes y de las condiciones de reacción y se puede fácilmente determinar por el experto en la materia mediante unos pocos experimentos sencillos. En el caso de una duración de la reacción demasiado breve, la reacción no será, por norma general, lo suficientemente completa y proporcionará demasiadas sustancias de partida que no han reaccionado. Sin embargo, el tiempo de reacción tampoco debería ser demasiado largo, dado que el procedimiento es entonces menos rentable. Una reacción completa es, además, ventajosa con el fin de obtener una composición definida de los metales. Tal como se ha descrito, se puede continuar mejorando eventualmente mediante la adición de sales de metales adecuadas, lo cual, no obstante, encarece de manera innecesaria el proceso o bien aumenta el riesgo de una contaminación de aniones no tolerable.

En otra forma de realización de la invención, la composición de sustancias nutricias comprende una o varias sustancias tensioactivas (tensioactivos) en una cantidad de 0,05 a 10% en peso, preferiblemente 1,5 a 5% en peso, de manera particularmente preferida 1,8 a 4% en peso, referido al peso de la composición de sustancias nutricias. Las ventajas de esta forma de realización son las arriba descritas en esta memoria. Las sustancias tensioactivas pueden añadirse directamente a la mezcla de reacción, por ejemplo a la disolución (l) o a la tanda obtenida después de la precipitación de los fosfatos. Alternativamente, las sustancias tensioactivas pueden añadirse también a la torta de filtración aislada antes de su secado o al producto después del secado mediante mezcladura, pulverización o en procedimientos de granulación.

De manera particularmente preferida, el fosfato metálico mixto que contiene manganeso (Mn) contiene, referido a los metales contenidos, al menos 40% at. de Mn, preferiblemente al menos 60% at. de Mn, de manera particularmente preferida al menos 80% at. de Mn, de manera muy particularmente preferida al menos 90% at. de Mn.

En otra forma de realización de la composición de sustancias nutricias, el al menos un fosfato monometálico o metálico mixto contiene manganeso (Mn) y presenta picos en el diagrama de difracción de rayos de X de polvo a  $10,96 \pm 0,05$ ,  $12,78 \pm 0,17$ ,  $14,96 \pm 0,13$ ,  $17,34 \pm 0,15$ ,  $18,98 \pm 0,18$ ,  $21,75 \pm 0,21$ ,  $22,07 \pm 0,11$ ,  $22,97 \pm 0,10$ ,  $25,93 \pm 0,25$ ,  $26,95 \pm 0,30$ ,  $27,56 \pm 0,10$ ,  $29,19 \pm 0,12$ ,  $29,84 \pm 0,21$ ,  $30,27 \pm 0,12$ ,  $34,86 \pm 0,21$ ,  $35,00 \pm 0,20$ ,  $35,33 \pm 0,30$ ,  $35,58 \pm 0,10$ ,  $35,73 \pm 0,12$ ,  $42,79 \pm 0,45$ ,  $43,37 \pm 0,45$ ,  $44,70 \pm 0,15$  y  $44,93 \pm 0,20$  grados dos theta, basado en la radiación  $\text{CuK}\alpha$ .

Una estructura de un fosfato monometálico o metálico mixto de acuerdo con la invención, hasta ahora no descrita, mediante datos de difracción de rayos X de polvo se puede alcanzar cuando el fosfato, referido a los metales contenidos, contenga al menos 40% at. de Mn, preferiblemente al menos 50% at. de Mn, de manera particularmente preferida al menos 80% at. de Mn, de manera muy particularmente preferida al menos 90% at. de Mn o junto a impurezas condicionadas por el procedimiento, como metal sólo manganeso (Mn). Este fosfato presenta preferiblemente una célula elemental ortorrómbica con parámetros de la red de  $13,2 \pm 0,2$ ,  $8,6 \pm 0,2$  y  $8,1 \pm 0,2$  Angström.

La invención comprende también el uso de un fosfato monometálico o metálico mixto del tipo  $(\text{M}_1 \text{M}_2 \text{M}_3 \dots \text{M}_x)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot a \text{H}_2\text{O}$  con  $0 \leq a \leq 9$ , para la preparación de sustancias nutricias para sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y microorganismos.

El producto de acuerdo con la invención se puede emplear como sustancia nutricia en todos los sectores de la alimentación vegetal, por ejemplo en agricultura y en horticultura para la aportación de sustancias nutricias a cereales, tubérculos, fruta, verdura, plantas ornamentales, césped, superficies verdes, plantas energéticas, etc. El producto de acuerdo con la invención puede aplicarse como sólido o líquido solo o como componente de formulaciones, por ejemplo en forma de revestimientos de formas de fertilizantes granuladas, en denominadas formulaciones de liberación controlada (CRF) y formulaciones de liberación lenta (SRF) o en denominadas formas de fertilizantes condensadas. El producto de acuerdo con la invención puede encontrar aplicación, en particular, en el sector del riego de plantas de cultivo (fertigación) al que pertenecen, por ejemplo, sistemas del riego por goteo, micro-irrigación o hidropónicos. El producto puede emplearse en la aplicación al suelo y en la aplicación a las hojas. Además, el producto puede emplearse en el sector del tratamiento de semillas, en la síntesis de productos fertilizantes, p. ej., estructuras poliméricas sobre la base de fosfato de amonio o fritas de fosfato-silicato, para la mezclado o bien absorción integrada de plaguicidas, herbicidas, los denominados protectores de los mismos y agentes fitoprotectores y nutricios biológicos.

El producto de acuerdo con la invención también se puede emplear como sustancia nutricia en todos los sectores de la nutrición de seres humanos y animales, por ejemplo para la biofortificación, para el complemento de sustancias nutricias de alimentos y piensos para animales útiles en agricultura, animales deportivos o domésticos y para cubrir conforme a la demanda y la edad, la demanda de sustancias nutricias y, con ello, asegurar la salud y el rendimiento de los hombres y animales.

El producto de acuerdo con la invención se puede emplear, además, como sustancia nutricia en la microbiología industrial, por ejemplo en la producción de biopolímeros, en la producción de alimentos microbiológicos, en medios nutricios y de cultivo para células y microorganismos, en la fermentación, en el saneamiento microbiológico, en el tratamiento de residuos, así como en la producción microbiológica de productos en el sector de la sanidad.

El uso de los fosfatos de acuerdo con la invención en una composición de sustancias nutricias tiene la ventaja, con respecto al uso de sustancias nutricias conocidas, que los distintos cationes de metales deseados ya se presentan en forma isotrópica distribuida ideal en un compuesto muy puro que en relación con su fase cristalina, composición y morfología, se puede caracterizar de manera inequívoca con métodos sencillos y conocidos. La forma de plaquita finamente dividida de los cristallitos primarios garantiza en este caso una superficie activa lo mayor posible y tramos de difusión y tiempos de difusión lo más pequeños posibles en la provisión de las sustancias nutricias.

Otra ventaja consiste en la ausencia de grandes cantidades de impurezas aniónicas indeseadas tales como, por ejemplo, sulfatos, nitratos, cloruros, carbonatos y carboxilatos, lo cual repercute de manera particularmente positiva en la administración de las sustancias nutricias a organismos que pueden reaccionar de forma negativa sobre estos aniones o que, en virtud de una influencia del sabor por parte de este tipo de impurezas impiden la absorción de sustancias nutricias. Por el contrario, los fosfatos se consideran, con respecto a los aniones mencionados, como de sabor neutro.

### 35 Descripción de las Figuras:

**Figura 1:** diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 8 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ;

**Figura 2:** fotografía microscópica de electrones de transmisión (TEM) de distintos cristales en forma de plaquita del producto del Ejemplo 8;

40 **Figura 3:** fotografías de difracción de electrones de ensayos TEM de diferentes cristales en forma de plaquita del producto del Ejemplo 8;

**Figura 4:** fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 1;

**Figura 5:** fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 3;

**Figura 6:** fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 6;

45 **Figura 7:** diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 5 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , indicable por completo según PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ ) o bien 41-0375 ( $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ );

**Figura 8:** diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 4 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , indicable por completo según PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ ) o bien 46-1388 ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ ).

**Ejemplos**

## Ejemplo 1

5 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

10 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 40 g de NaOH y 1000 g de agua desionizada. A continuación, se dispusieron 25 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a  $120^\circ\text{C}$  en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 2

20 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 230 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 460 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 8,9 g de  $\text{MnO}_2$  así como 30,1 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

25 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 120 g de NaOH y 3000 g de agua desionizada. A continuación, se dispusieron 25 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a  $90^\circ\text{C}$  en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 3

30 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  así como 3,8 g de Co. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a  $60^\circ\text{C}$  y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

35 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 40,4 g de NaOH y 229 g de agua. A continuación, se dispusieron 25 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a  $70^\circ\text{C}$  en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 4

45 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a  $60^\circ\text{C}$  y, a continuación, se añadieron 33,1 g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  disueltos en 100 g de agua. La disolución resultante se filtró con el fin de separar residuos que eventualmente hubieran quedado.

50 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 500 g de agua desionizada. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a  $100^\circ\text{C}$  en el armario de secado por aire circulante.

55

## Ejemplo 5

5 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 3,8 g de Co. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a 60°C y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

10 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 500 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 70°C en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 6

15 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,4 g de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 3,8 g de Co. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

20 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 41,9 g de NaOH y 376,8 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 7

30 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a 60°C y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

35 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 17,6 g de NaOH y 158,7 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente 100 g de la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 8

45 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,1 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 4,5 g de Mn. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a 20°C y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

50 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 17,6 g de NaOH y 158,7 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente 100 g de la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

## Ejemplo 9

Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,4 g de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 60 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

- 5 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 41,9 g de NaOH y 376,8 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

#### Ejemplo 10

- 15 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron 17,7 g de  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 20 g de agua. A continuación, la disolución resultante se filtró con el fin de separar residuos que eventualmente hubieran quedado.
- 20 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 40 g de NaOH y 1000 g de agua. A continuación, se dispusieron 25 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

#### Ejemplo 11

- 30 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 3,5 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a 60°C y, a continuación, se añadieron 2,6 g de  $\text{Mg}(\text{acetato})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 20 g de agua. A continuación, la disolución resultante se filtró con el fin de separar residuos que eventualmente hubieran quedado.

- 35 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

#### Ejemplo 12

- 45 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 2,2 g de Fe, así como 1,5 g de Co. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.

- 50 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 40 g de NaOH y 1000 g de agua desionizada. A continuación, se dispusieron 25 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se dividió y en cada caso una parte secó a 60°C o bien 120°C en el armario de secado por aire circulante.

- 55 Ejemplo 13

Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 80 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 160 g de agua

desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 14,3 g de  $Mn_3O_4$  y 2,2 g de Fe, así como 1,5 g de Co. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado. A esta disolución se mezclaron a continuación 2,6 g de  $Mg(\text{acetato})_2 \cdot 6 H_2O$  disueltos en 20 g de agua.

- 5 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 40 g de NaOH y 1000 g de agua desionizada. A continuación, se dispusieron 25 g de  $H_3PO_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $Me^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se dividió y en cada caso una parte secó a 60°C o bien 120°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 14 (no conforme a la invención)

- 15 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $H_3PO_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $Mn_3O_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 1,94 g de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  disueltos en 20 ml de agua y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.
- 20 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $H_3PO_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $Me^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 15

- 30 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $H_3PO_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $Mn_3O_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 0,65 g de  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$  disueltos en 20 ml de HCl diluido y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.
- 35 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $H_3PO_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $Me^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 16 (no conforme a la invención)

- 45 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $H_3PO_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $Mn_3O_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 1,09 g de  $LaCl_3 \cdot 7H_2O$  disueltos en 20 ml de agua y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente hubieran quedado.
- 50 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $H_3PO_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $Me^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 17 (no conforme a la invención)

Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 1,12 g de  $\text{EuCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 20 ml de agua y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente

5 hubieran quedado.

Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.) No conforme a la invención.

15 Ejemplo 18 (no conforme a la invención)

Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 0,66 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 20 ml de HCl diluido y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente

20 hubieran quedado.

Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 19 (no conforme a la invención)

30 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 0,95 g de  $\text{ZrOCl}_2$  disueltos en 20 ml de HCl diluido y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente

35 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

Ejemplo 20

45 Se preparó una disolución (I) disuelta en ácido fosfórico a partir de 1090 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 75% y 2380 g de agua desionizada. En esta disolución (I) se añadieron 209 g de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y 51 g de Fe. La disolución (I) se agitó durante 90 minutos a la temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron a 100 g de esta disolución 0,33 g de  $\text{CaCl}_2$  disueltos en 20 ml de HCl diluido y se filtró con el fin de separar de la disolución residuos que eventualmente

50 Además, se preparó una disolución de carácter básico a partir de 50 g de NaOH y 450 g de agua. A continuación, se dispusieron 10 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  con 100 g de agua en un recipiente de reacción y se neutralizó con la disolución de carácter básico a un valor del pH de 7, manteniendo la disolución de carga previa (II). A la disolución de carga previa (II) neutralizada se aportaron dosificadamente la disolución de  $\text{Me}^{2+}$  (I) disuelta en ácido fosfórico y la disolución de carácter básico al mismo tiempo con agitación de manera que el valor del pH de la disolución de carga previa (II) se mantuvo siempre entre 6,5 y 7. Después de finalizada la aportación dosificada, la disolución se agitó durante otros 5 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

55 minutos. El sólido precipitado se filtró a continuación con succión con ayuda de un filtro Nutsche y se lavó con agua desionizada. La torta de filtración se secó a 80°C en el armario de secado por aire circulante.

La Tabla 1 recopila los Ejemplos 1 a 20 y los resultados de los ensayos analíticos de los productos respectivos.

Los Ejemplos demuestran que sustancias nutricias de acuerdo con la invención con fosfatos monometálicos o bien multimetálicos se obtienen con el contenido en agua de cristalización de acuerdo con la invención y una relación de metal a fosfato ( $\text{PO}_4$ ) de aproximadamente 3 a 2. En la medida en que estén contenidos, los metales Fe, Mn, Ni y Co se presentan en los productos, por consiguiente, en su forma bivalente. Es imaginable que muy pequeñas cantidades de estos metales estén presentes en otra etapa de oxidación, por ejemplo Fe en las superficies de las partículas puede oxidarse en pequeña medida, p. ej., durante el secado y a temperaturas elevadas. Desviaciones ligeras de este tipo de la forma bivalente se han de considerar en el sentido de la presente invención como impurezas inevitables, con lo que no se abandona el alcance de protección de la invención. Los metales de dotación pueden presentarse en forma de sus etapas de oxidación, estables o bien conocidas.

Los productos de los Ejemplos 1 a 20 se pudieron asociar en el análisis de difracción de rayos X todos al tipo de estructura de cristal vivianita  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}]$  o a sus etapas de deshidratación o a un tipo de estructura cristalina no descrito hasta ahora, el cual se designa en esta memoria como tipo de estructura cristalina  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$ .

La temperatura de secado tenía una influencia sobre el contenido de agua de cristalización unida. Cuanto más alta era la temperatura de secado y cuanto más larga era la duración del secado, tanto menor era el contenido en agua de cristalización. Una presión parcial del agua reducida aceleró el secado.

Los productos de los Ejemplos 1, 2, 3, 8 y 10 a 20 mostraron en el análisis de rayos X de polvo, así como en análisis de difracción de electrones en el microscopio de electrones de transmisión, difractogramas que confirman una celda elemental ortorrómbica con longitudes de los ejes 13,2 +/- 0,2; 8,5 +/- 0,2 y 8,1 +/- 0,2 Angström. Esta celda elemental con los parámetros mencionados y, en función de la composición de los componentes metálicos ligeramente variable dentro de los intervalos indicados, no es hasta ahora conocida para compuestos de la composición  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  así como de sus variantes (pseudo)binarias, (pseudo)ternarias y (pseudo)cuaternarias en los bancos de datos correspondientes. La estructura se observa cuando el producto de acuerdo con la invención contiene exclusivamente Mn como metal (véase el Ejemplo 9), pero también cuando están contenidos otros metales. Los resultados de los Ejemplos confirman únicamente que un contenido en manganeso menor que aproximadamente 55%, referido a todos los metales contenidos, es necesario o bien suficiente para configurar el tipo de estructura cristalina  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  descrito. Sin embargo, no se ha de excluir que también otras relaciones de cationes distintas a las investigadas en los ejemplos puedan conducir a la configuración de este tipo de estructura.

Los productos con el tipo de estructura cristalina  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  indicado en esta memoria muestran todos el mismo cuadro de difracción de rayos X analítico, únicamente las posiciones pico presentan, en función del tipo y de la concentración de los distintos metales, desplazamientos ligeros que son provocados por diferentes radios de los iones y un grado de ocupación variable de los lugares de los cationes en la red cristalina de la celda elemental.

Para un compuesto del tipo  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  no existe en el banco de datos de ICDD (International Centre for Diffraction Data) bajo el número 003-0426, una entrada en PDF (Powder Diffraction File), no obstante, entre los datos allí depositados y los valores determinados aquí experimentalmente para los productos de acuerdo con la invención del tipo de estructura cristalina  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  no existen coincidencias en relación con la posición, número e intensidad de las reflexiones descritas. Para el compuesto descrito en el banco de datos de ICDD no se han depositado, además, datos cristalográficos que describan con mayor detalle la estructura cristalina. Los productos de acuerdo con la invención del tipo de estructura cristalina  $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  indicados en esta memoria no se describieron, por consiguiente, hasta la fecha.

Los productos de acuerdo con la invención presentan predominantemente una morfología en forma de plaquita de los cristalitos primarios, pudiendo determinarse el grosor de las plaquitas en el microscopio electrónico de barrido en un orden de magnitud de aproximadamente 30 a 50 nm, en algunos casos también < 30 nm. En el caso de productos con una porción de níquel elevada (Ejemplos 4 y 5) pudieron encontrarse también cristalitos primarios esféricos.

La morfología en forma de plaquita de los productos preparados permite en principio un denso empaquetamiento de los cristalitos, es decir, las plaquitas pueden apilarse en el caso de un volumen de exclusión más pequeño que lo que es el caso en partículas esféricas redondas. Grupos o bien aglomerados constituidos a modo de capa de este material se pueden transformar fácilmente en dispersiones de las partículas primarias mediante métodos habituales bajo la acción de fuerzas de cizallamiento.

Tabla 1

Ej.	Metales elementales empleados, compuestos de metales oxidicos y sales				T*	Resultados analíticos					
	M1	M2	M3	M4		M1 [% en peso]	M2 [% en peso]	M3 [% en peso]	M4 [% en peso]	Estructura cristalina	Morfología
1	Fe	Mn3O4	-	-	120	24,4	75,6	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	Plaquita
2	Fe	MnO2	Mn3O4	-	120	31,8	68,2	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	Plaquita
3	Co	Mn3O4	-	-	70	37,3	62,7	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	Plaquita
4	Fe	Fe3O4	Mn3O4	-	100	39,2	---	60,8	-	Tipo vivianita	Plaquita + esférica
5	Co	Fe3O4	-	-	70	25,7	74,3	-	-	Tipo vivianita	Plaquita
6	Co	Co3O4	-	-	80	100,0	---	-	-	Tipo vivianita	Plaquita
7	Fe	Fe3O4	-	-	80	100,0	---	-	-	Tipo vivianita	Plaquita
8	Mn	Mn3O4	-	-	80	100,0	---	-	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	Plaquita
9	Fe	Co3O4	-	-	80	11,2	88,8	-	-	Tipo vivianita	Plaquita
10	Fe	Mn3O4	CoSO4	-	80	19,4	58,2	22,4	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	Plaquita
11	Fe	Mn3O4	MgOAc2	-	80	25,2	72,9	1,8	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
12	Fe	Co	Mn3O4	MgOAc2	80	14,6	12,4	73,0	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
13	Fe	Co	Mn3O4	-	80	13,7	12,4	73,0	1,0	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
14 <sup>a</sup>	Fe	Mn3O4	Al2(SO4)3	-	80	24,6	72,7	2,7	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
15	Fe	Mn3O4	CuCO3· Cu(OH)2	-	80	24,3	70,8	5,0	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
16 <sup>a</sup>	Fe	Mn3O4	LaCl3	-	80	23,8	68,1	8,1	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
17 <sup>a</sup>	Fe	Mn3O4	EuCl23	-	80	23,6	69,5	6,9	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
18 <sup>a</sup>	Fe	Mn3O4	SnCl2	-	80	24,0	70,2	5,8	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
19 <sup>a</sup>	Fe	Mn3O4	ZrOCl2	-	80	24,2	70,6	5,2	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.
20	Fe	Mn3O4	CaCl2	-	80	25,1	73,0	1,9	-	Mn3(PO4)2 · 3 H2O	n.b.

## ES 2 643 394 T3

-T\* = temperatura de secado; "vac" = vacío; <sup>a</sup> =no conforme a la invención

-M1, M2, M3 y M4 bajo "Resultados analíticos" = % en peso del metal incorporado, referido a la cantidad total de los metales

incorporados (--- = en el caso de metales iguales, porción del metal ya indicado en la columna precedente)

## REIVINDICACIONES

1. Composición de sustancias nutricias para sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y microorganismos, que contiene al menos un fosfato monometálico o metálico mixto del tipo  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  con  $0 \leq a \leq 9$ , representando (M1, M2, M3...Mx) un metal del fosfato monometálico o los varios metales del fosfato metálico mixto y que se eligen de Na, K, Mg, Ca, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y B, con la condición de que al menos uno de los metales en el fosfato se elija de Mn, Fe, Co y Ni, en donde el al menos un fosfato se puede preparar o se prepara
- 5
- a) preparando una disolución (I) acuosa que contiene al menos uno o varios de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni como cationes bivalentes, al incorporar en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico compuestos de metal(II), metal(III) y/o metal(IV) oxídicos o sus mezclas o compuestos con etapas de oxidación mixtas, elegidos de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos e hidróxido-carbonatos de al menos uno de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni, junto con las formas elementales o aleaciones de al menos uno de los metales Mn, Fe, Co y/o Ni, y los compuestos de metales oxídicos se hacen reaccionar con las formas elementales o aleaciones de los metales (en una reacción redox) para dar los iones de metales bivalentes,
- 10
- b) sólidos eventualmente contenidos se separan de la disolución (I) acuosa disuelta con ácido fosfórico,
- 15
- c) cuando el fosfato es un fosfato metálico mixto y, adicionalmente a los metales incorporados en la etapa a) en la disolución, contiene otros metales elegidos bajo (M1, M2, M3...Mx), a la disolución (I) acuosa se le añade, además, al menos un compuesto de al menos uno de los metales (M1, M2, M3...Mx) en forma de una disolución acuosa o como sólido en forma de una sal, eligiéndose el al menos un compuesto preferiblemente de hidróxidos, óxidos, óxido-hidróxidos, óxido-hidratos, carbonatos, hidróxido-carbonatos, carboxilatos, sulfatos, cloruros o nitratos de los metales,
- 20
- d) se proporciona una disolución de carga inicial (II) preparada a partir de una disolución acuosa de ácido fosfórico mediante neutralización con una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino o preparada a partir de una disolución acuosa de uno o varios fosfatos de metales alcalinos, con un valor del pH de 5 a 8,
- 25
- e) la disolución acuosa (I) se aporta dosificadamente a la disolución de carga inicial (II) y al mismo tiempo se aporta dosificadamente una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino de carácter básico de manera que el valor del pH de la mezcla de reacción obtenida se mantiene en 5 a 8, preferiblemente en 6 a 7, precipitando el fosfato del tipo  $(M1, M2, M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$ ,
- 30
- f) el fosfato precipitado se separa de la disolución de reacción, presentando el fosfato precipitado en la etapa f) del procedimiento una morfología en forma de plaquita de los cristalitos primarios y situándose el grosor de las plaquitas de los cristalitos primarios en el intervalo de 30 a 50 nm.
2. Composición de sustancias nutricias según la reivindicación 1, caracterizada por que el producto precipitado y separado de la disolución de reacción se seca hasta una etapa de hidrato  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  con  $0 \leq a \leq 8$ , de manera particularmente preferida hasta una etapa de hidrato  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  con  $0 \leq a \leq 3$ .
- 35
3. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el fosfato es un fosfato metálico mixto que contiene al menos 2 metales diferentes (M1 M2 M3... Mx), en donde el fosfato preferiblemente no contiene más de 10 metales diferentes (M1 M2 M3... Mx).
- 40
4. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la precipitación del fosfato del tipo  $(M1\ M2\ M3\dots Mx)_3(PO_4)_2 \cdot a\ H_2O$  en la etapa e) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 105°C, preferiblemente en el intervalo de 10 a 40°C.
5. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la disolución de carga inicial (II) contiene los iones fosfato, calculado como  $P_2O_5$ , en una concentración en el intervalo de 0,35 a 1,85 mol/L.
- 45
6. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un fosfato monometálico o metálico mixto contiene manganeso (Mn) y presenta picos en el diagrama de difracción de rayos de X de polvo a  $10,96 \pm 0,05$ ,  $12,78 \pm 0,17$ ,  $14,96 \pm 0,13$ ,  $17,34 \pm 0,15$ ,  $18,98 \pm 0,18$ ,  $21,75 \pm 0,21$ ,  $22,07 \pm 0,11$ ,  $22,97 \pm 0,10$ ,  $25,93 \pm 0,25$ ,  $26,95 \pm 0,30$ ,  $27,56 \pm 0,10$ ,  $29,19 \pm 0,12$ ,  $29,84 \pm 0,21$ ,  $30,27 \pm 0,12$ ,  $34,86 \pm 0,21$ ,  $35,00 \pm 0,20$ ,  $35,33 \pm 0,30$ ,  $35,58 \pm 0,10$ ,  $35,73 \pm 0,12$ ,  $42,79 \pm 0,45$ ,  $43,37 \pm 0,45$ ,  $44,70 \pm 0,15$  y  $44,93 \pm 0,20$  grados dos theta, basado en la radiación  $CuK\alpha$ .
- 50
7. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un fosfato monometálico o metálico mixto contiene manganeso (Mn) y presenta una celda elemental ortorrómbica con parámetros de la red de  $13,2 \pm 0,2$ ,  $8,5 \pm 0,2$  y  $8,1 \pm 0,2$  Angström.
8. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el

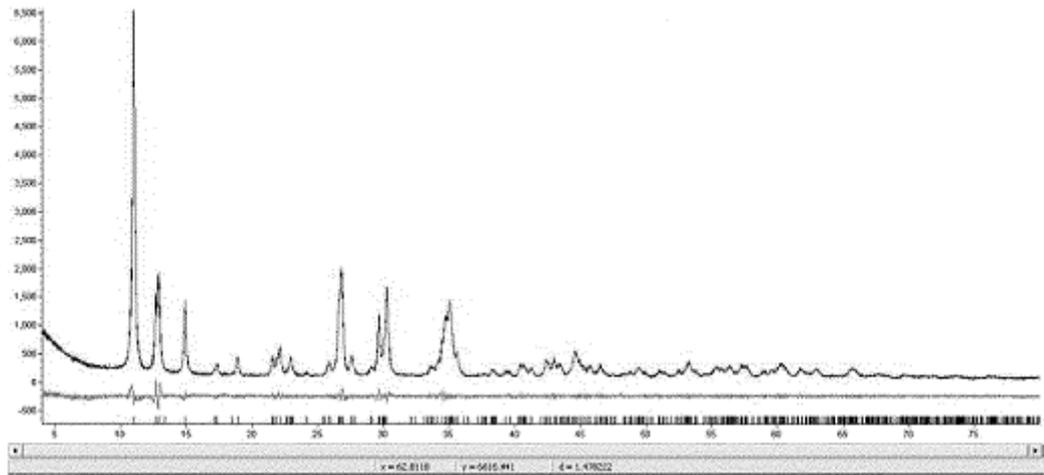
medio acuoso que contiene ácido fosfórico para la preparación de la disolución acuosa (I) contiene el ácido fosfórico en un exceso molar con respecto a la suma a base de las cantidades molares de los cationes de metales de los compuestos de metales oxídicos a incorporar en la disolución y los metales a incorporar en forma elemental o como aleación.

5 9. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la reacción de los compuestos de metales oxídicos con las formas elementales o aleaciones de los metales en la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5°C a 105°C, preferiblemente en el intervalo de 10°C a 75°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 20°C a 50°C, y/o bajo intensa mezclado a fondo y/o durante un espacio de tiempo de 1 min a 240 min, preferiblemente de 5 min a 120 min, de manera particularmente preferida de 30 min a 90 min.

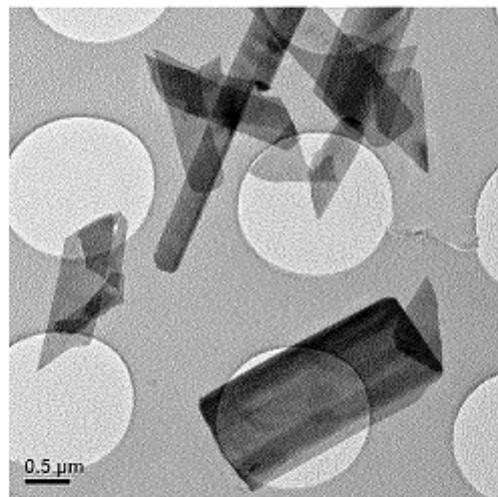
10 10. Composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la concentración del ácido fosfórico en la disolución (I) acuosa asciende a 5% hasta 85%, preferiblemente a 10% hasta 40%, de manera particularmente preferida a 15% hasta 30%, de manera muy particularmente preferida a 20% hasta 25%, referido al peso de la disolución (I) acuosa.

15 11. Uso de una composición de sustancias nutricias según una de las reivindicaciones precedentes para la aportación de sustancias nutricias a cereales, tubérculos, fruta, verdura, plantas ornamentales, césped, superficies verdes y plantas energéticas, para el complemento de sustancias nutricias de alimentos o piensos para animales útiles en agricultura, animales deportivos o domésticos o como sustancia nutricia en la producción de biopolímeros, en la producción microbiológica de alimentos, en medios nutricios y de cultivo para células y microorganismos, en la fermentación, en el saneamiento microbiológico, en el tratamiento de desechos, así como en la preparación microbiológica de productos en sector de la sanidad.

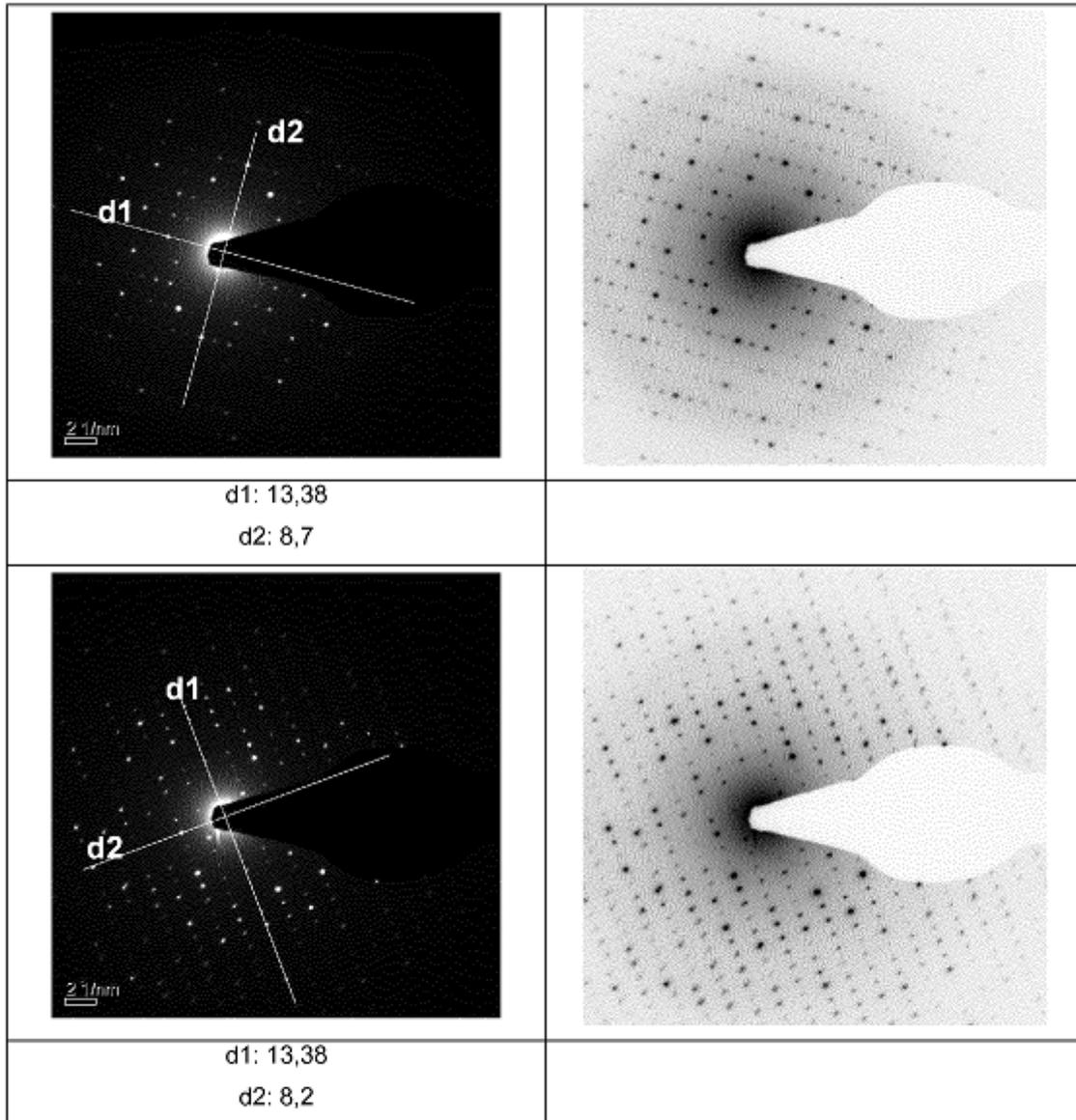
20 12. Procedimiento para la preparación de una composición de sustancias nutricias para sistemas biológicos tales como seres humanos, animales, plantas y microorganismos, en el que la composición de sustancias nutricias presenta las características y el procedimiento las etapas de procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 25 10.



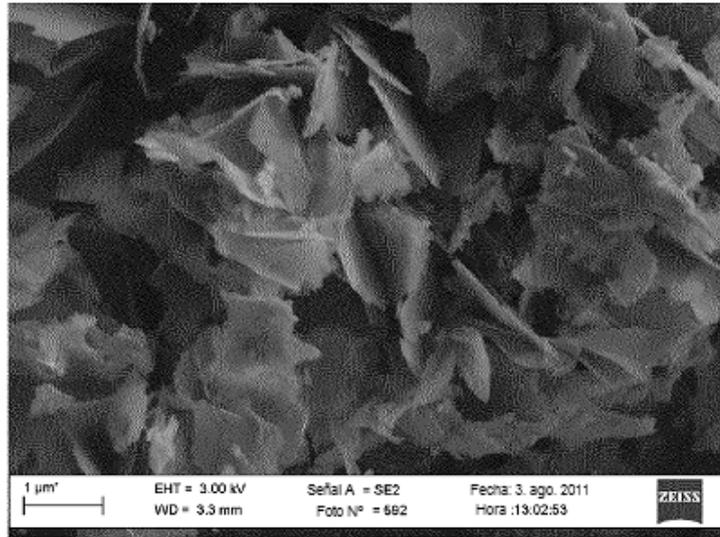
**Figura 1:** Diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 8 con radiación  $\text{CuK}_\alpha$



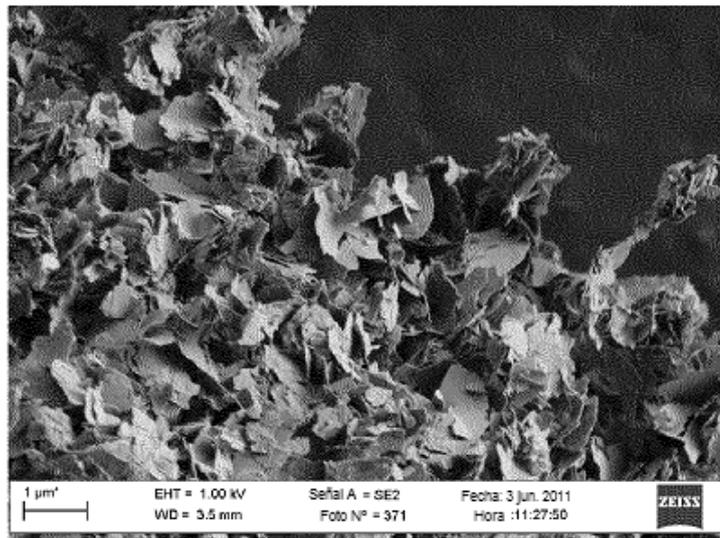
**Figura 2:** Fotografía microscópica de electrones de transmisión (TEM) de distintos cristales en forma de plaqueta del producto del Ejemplo 8



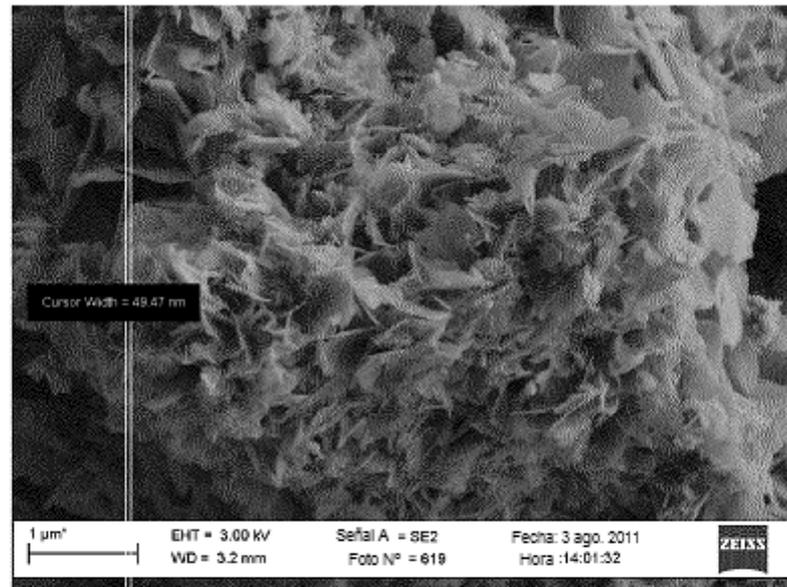
**Figura 3:** Fotografías de difracción de electrones de ensayos TEM de diferentes cristales en forma de plaquita del producto del Ejemplo 8



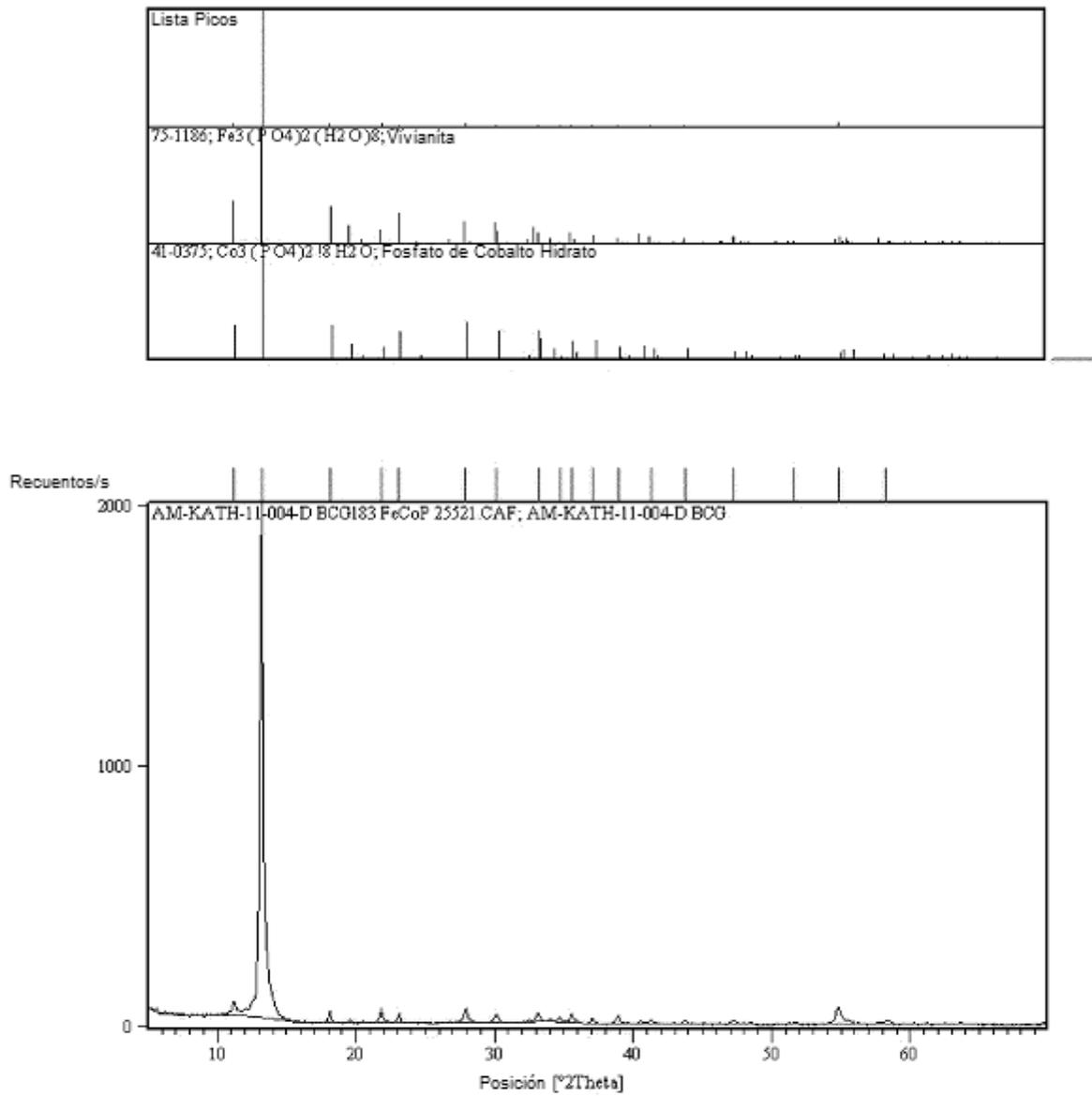
**Figura 4:** Fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 1



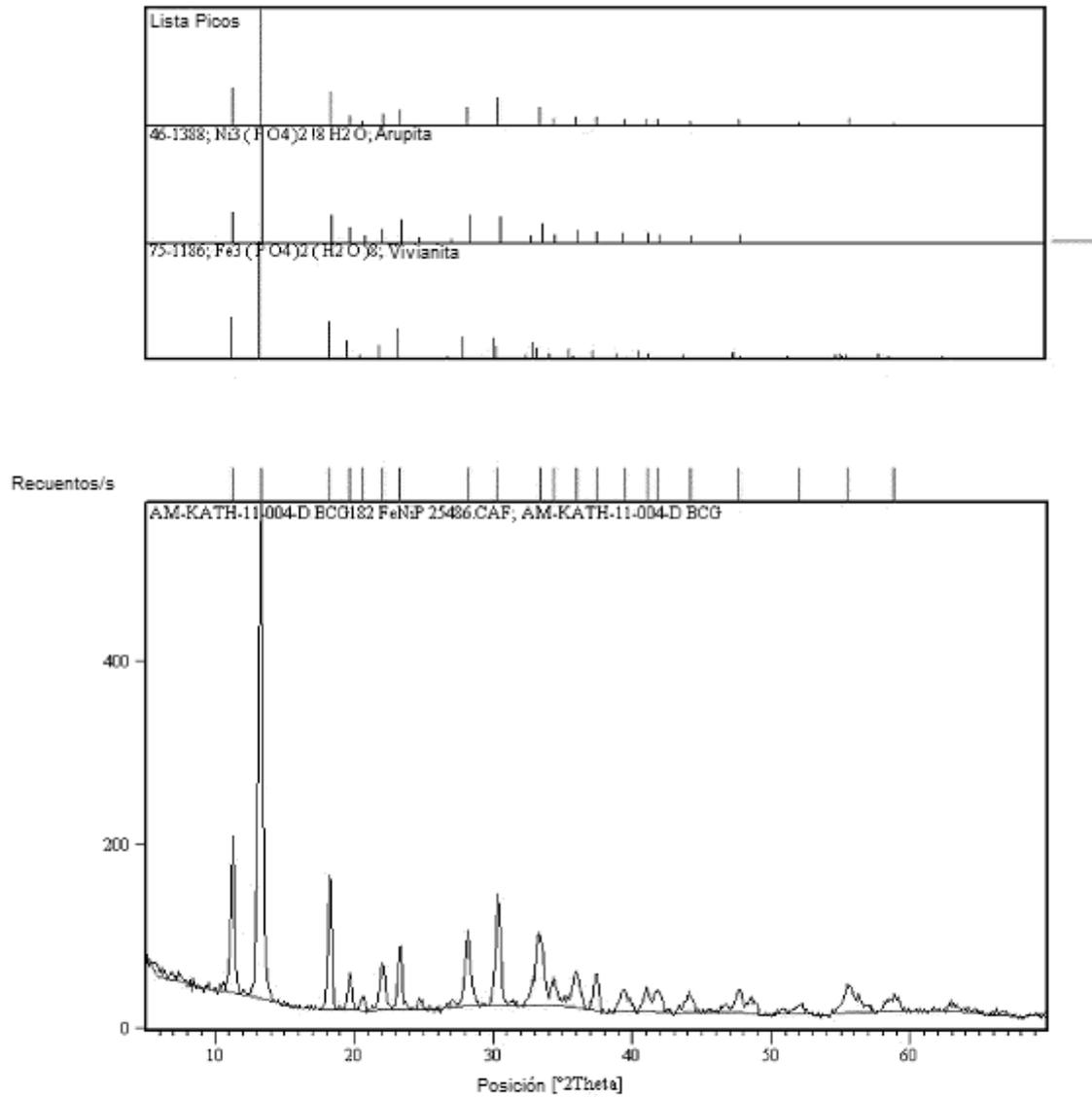
**Figura 5:** Fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 3



**Figura 6:** Fotografía por microscopía de electrones del producto del Ejemplo 6



**Figura 7:** Diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 5 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , indicable por completo según PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) o bien 41-0375 ( $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )



**Figura 8:** Diagrama de difracción de rayos X de polvo del producto del Ejemplo 4 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , indicable por completo según PDF 75-1186 ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) o bien 46-1388 ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ )