

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 196**

51 Int. Cl.:

A23L 33/165 (2006.01)

A23K 20/26 (2006.01)

A61K 33/26 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2013 PCT/EP2013/069374**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14056688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2013 E 13763078 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2906049**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro**

30 Prioridad:

10.10.2012 BE 201200667

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

19.02.2018

73 Titular/es:

**PRAYON (100.0%)
Rue Joseph Wauters 144
4480 Engis, BE**

72 Inventor/es:

**CAPPELLE, PHILIPPE, JACQUES, MYRIAM y
VERHELST, KURT, THIERRY, S.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 196 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

Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro

La presente invención se refiere al campo de las composiciones nutritivas y a su procedimiento de obtención.

5 Ya sea para la nutrición humana, animal, la de los vegetales o incluso la de los microorganismos, la asimilación de minerales (macro y micronutrientes) es indispensable para los ciclos vitales de estos diferentes organismos. Sin embargo, para poder ser absorbidos y asimilados, estos elementos nutritivos deben estar indispensablemente biodisponibles, es decir, deben poder estar totalmente solubilizados en una solución a partir de la cual estos organismos los puedan extraer y asimilar.

10 Sin embargo, el hierro es un micronutriente bien conocido por ser un elemento particularmente poco solubilizable. Uno de los medios utilizados para solubilizar el hierro radica en el hecho de complejarlo con un agente orgánico. Sin embargo, tales agentes orgánicos son cada vez más controvertidos como aditivos alimentarios y, por lo tanto, no serían adecuados para la solubilización del hierro en los aditivos alimentarios o en cualquier cultivo de microorganismos destinados a ser ingeridos tales como ciertos fermentos o las microalgas o incluso en los vegetales comestibles.

15 Algunos autores han examinado la posibilidad de formar complejos de hierro con polifosfatos tales como pirofosfato, tripolifosfato o incluso polímeros superiores de fosfato y es en este contexto en el que se inscribe la presente invención.

El documento WO 2012020427 describe una composición de fertilizantes de liberación retardada, en forma de polifosfatos en la cual los polifosfatos son solubles en ácido. La composición se obtiene en fase líquida.

20 El documento CN 1274706 da a conocer una composición, obtenida en fase líquida, de fertilizantes a base de sulfato de potasio y de sulfato de hierro. Después del secado, la composición obtenida es de liberación retardada.

La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro que comprende al menos las etapas de alimentación de una fuente de hierro y de alimentación de una fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato.

25 Los documentos US 2006196240 y US 2010206032 divulgan un procedimiento de fabricación de un fertilizante de liberación progresiva especialmente de hierro y de manganeso en el que los micronutrientes son insolubles en agua y se liberan de manera diferida. El procedimiento implica una primera etapa de calentamiento de un ácido fosfórico en presencia de una mezcla que comprende una fuente de micronutrientes para formar un polifosfato líquido, una segunda etapa que comprende una neutralización de dicho polifosfato líquido seguida de una etapa de secado. Una vez que el polifosfato ha sido secado, se pulveriza.

30 Los dos tipos de productos obtenidos por cada uno de los procedimientos mencionados antes presentan el inconveniente de ser productos insolubles de liberación progresiva. Los elementos nutritivos no están por lo tanto inmediatamente biodisponibles.

35 El documento US3244500 divulga un procedimiento en el que una fuente de micronutrientes tales como hierro, zinc, cobre o manganeso se disuelve en el ácido superfosfórico. A continuación, se añade amoníaco a presión elevada y temperatura elevada para producir una sal fundida de polifosfato de amonio que se granula a continuación. Este procedimiento describe también otro procedimiento en el cual el ácido superfosfórico y el amoníaco reaccionan primero entre sí para formar una sal fundida de polifosfato de amonio a la que se añade la fuente de micronutrientes antes o después de la granulación.

40 Desafortunadamente, este último procedimiento utilizado para obtener composiciones nutritivas a base de hierro es complejo, requiere condiciones drásticas de fabricación y no permite obtener composiciones nutritivas polivalentes, que encuentren aplicaciones en campos tan variados como el alimentario, el de los suplementos nutritivos, el cultivo de microorganismos, la horticultura, la hidroponía o incluso la fertirrigación, que permitan obtener hierro biodisponible.

45 La presente invención, pretende por lo tanto, solucionar estos problemas, al proporcionar una composición nutritiva polivalente de una manera particularmente sencilla.

50 Para resolver estos problemas, se prevé según la invención, un procedimiento tal como el mencionado anteriormente caracterizado por que comprende además una etapa de mezcla de dicha fuente de hierro alimentada con dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, siendo dicha alimentación de dicha fuente de hierro una alimentación de una fase sólida de dicha fuente de hierro y siendo dicha alimentación de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato una alimentación de una fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, siendo dicha mezcla una mezcla sólido-sólido de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, con obtención de una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro.

Como se puede constatar, el procedimiento según la presente invención permite obtener una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro de manera muy sencilla mediante una simple mezcla sólido-sólido de la fuente de hierro con la fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato.

5 La composición nutritiva sólida así obtenida es, por una parte, una composición mineral, que no contiene por tanto compuestos orgánicos, lo que hace su uso particularmente polivalente y que no contiene un contenido de amonio marcado por el procedimiento, a diferencia de los procedimientos divulgados especialmente en el documento US3244500. En efecto, dichos procedimientos requieren la presencia de amonio en proporción al contenido de polifosfato. En consecuencia, la composición nutritiva así obtenida no puede ser utilizada después, de manera polivalente. Por ejemplo, la utilización de tal composición nutritiva en el campo de la horticultura es restrictiva debido a la presencia de amonio que no está recomendada.

Además, la composición nutritiva sólida obtenida por el procedimiento según la presente invención es hidrosoluble, obteniéndose de este modo el hierro en forma biodisponible y se puede disolver de manera fácil y rápida para las aplicaciones en las que la fuente de hierro biodisponible debe estar en forma líquida.

15 Por la expresión "composición hidrosoluble" se entiende, en el sentido de la presente invención, una composición completamente soluble en agua, es decir, que después de disolución de la misma en agua, se obtiene un porcentaje de materia insoluble inferior al 0,2 % en peso con respecto al peso de la composición sólida, preferiblemente inferior al 0,1 % en peso con respecto al peso de la composición sólida.

20 En lo que respecta al hierro, en tal composición hidrosoluble en el sentido de la presente invención, se observa una disolución tal que experimenta una pérdida del orden de menos de 5 % de hierro, preferiblemente menos de 2 % de hierro, de manera más preferible de menos de 0,5 % de hierro durante el paso del hierro desde su forma sólida a su forma disuelta.

25 Además, la obtención de una composición sólida por el procedimiento según la invención facilita en gran medida el almacenamiento de la composición porque es particularmente estable a la vez que se solubiliza rápidamente si es necesario y que aporta el hierro en forma biodisponible, lo que hace una composición particularmente polivalente, aplicable tanto en el campo alimentario, como en el campo del cultivo de microorganismos y de vegetales, y sin requerir una instalación de producción compleja.

30 Se ha demostrado en efecto, que dicho al menos un polifosfato actúa rápidamente como un complejante una vez que la forma sólida de la composición según la invención se pone en solución, incluso a pesar de un pH elevado en el que el hierro es muy poco soluble y permite mantener en solución el hierro presente cualquiera que sea el estado de oxidación del hierro que está así siempre biodisponible.

35 El procedimiento según la presente invención permite por lo tanto obtener, de una manera extremadamente sencilla, una composición nutritiva, sólida y estable, inorgánica en la que el hierro es biodisponible, que es por lo tanto perfectamente polivalente ya que se puede aplicar tanto al campo de los complementos alimenticios, de los aditivos alimentarios (siendo los fosfatos y polifosfatos aditivos de grado alimentario), del cultivo de microorganismos donde los micronutrientes deben estar directamente biodisponibles y donde los precipitados deben ser eliminados desde el momento que perturben el propio cultivo, siendo la causa de aglomeración, a veces de rotura de las paredes celulares y de obstrucción de los mecanismos de recirculación, de la horticultura y sus formas derivadas, tales como la hidroponía o la fertirrigación, en las cuales la biodisponibilidad del hierro es aún más crucial y en las cuales cualquier presencia de precipitado obstruye las tuberías de manera inoportuna como se menciona más adelante. Por supuesto, esto no limita las aplicaciones previstas de la composición según la presente invención, que también encuentra utilidad en los cultivos al aire libre, en la agricultura, la arboricultura, la floricultura, la horticultura, los cultivos de frutas, de hierba y de césped.

45 En una forma de realización particular según la presente invención, el procedimiento comprende además, después de dicha mezcla sólido-sólido, una etapa de disolución en fase acuosa de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro mezclada con dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, con formación de una solución nutritiva a base de hierro biodisponible.

50 Como se puede constatar, la puesta en solución de la composición nutritiva sólida inorgánica se realiza por una simple disolución, sin condiciones operativas complejas de presión o de temperatura y permite obtener una solución nutritiva en la que el hierro está biodisponible. Dicha composición soluble presenta, después de disolución de la misma en agua, un porcentaje de materia insoluble inferior a 0,2 % en peso con respecto al peso de la composición sólida, preferiblemente inferior a 0,1 % en peso con respecto al peso de la composición sólida. Más particularmente, durante la disolución de la composición nutritiva, la pérdida de hierro se puede estimar en menos del 5 % en peso y en todo caso, entre el paso del hierro en estado sólido al hierro en estado disuelto. La solución nutritiva así obtenida es estable porque el hierro se compleja lo suficientemente rápido como para no precipitar en el almacenamiento de la fase líquida.

55 En efecto, dicha composición nutritiva sólida inorgánica se disuelve durante un tiempo de disolución inferior a 15 minutos a 20 °C y con agitación magnética como se menciona en los ejemplos, a 400 vueltas/min para una turbidez

de solución inferior a 50 NTU (Unidad de Turbidez Nefelométrica), preferiblemente inferior a 20 NTU y a una concentración de referencia de 10 mmol de Fe/kg. Dicha composición nutritiva presenta un porcentaje de material insoluble inferior a 0,2 % en peso con respecto al peso de la composición sólida, preferiblemente inferior a 0,1 % en peso con respecto al peso de la composición sólida.

- 5 Además, en una forma de realización particular del procedimiento según la presente invención, la composición sólida obtenida al final del procedimiento según la presente invención se puede comercializar directamente como una mezcla simple para numerosas aplicaciones puesto que se solubiliza fácil y rápidamente.

10 En una variante según la presente invención, el procedimiento comprende además, después de dicha mezcla sólido-sólido, una etapa de disolución en fase acuosa de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro mezclada con dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, con formación de una solución nutritiva a base de hierro biodisponible, seguida de una etapa de transformación de dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible en una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro. En efecto, para ciertas aplicaciones, puede ser necesario pasar por una fase de disolución para reformar a continuación la composición sólida e hidrosoluble a base de hierro en la cual el complejo formado rápidamente por disolución de la mezcla sólido-sólido en fase acuosa está entonces presente en la composición nutritiva inorgánica sólida e hidrosoluble.

15 Ventajosamente, dicha etapa de transformación de dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible en una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro es una etapa de secado, eventualmente seguida de una etapa de reducción o de cribado granulométrico o una etapa de granulación o incluso una etapa de atomización.

20 Ventajosamente, dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato presentan partículas que son todas de un tamaño inferior a 5 mm.

25 En una forma particular del procedimiento según la presente invención, la $d_{50,v}$ (la mediana de la distribución de tamaño expresada en volumen) de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por la $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo comprendido entre 0,2 y 5, lo que permite obtener una mezcla homogénea sólido-sólido al final del procedimiento según la invención (siendo realizada la mezcla de manera suficiente para obtener una mezcla homogénea). El valor de $d_{50,v}$, depende del método fisicoquímico utilizado que puede estar basado, por ejemplo, sobre un procedimiento de granulación de uno de los compuestos de la composición, una atomización, un secado, una selección granulométrica de tipo tamizado, un selector dinámico o estático, una cristalización por maduración/crecimiento de cristales, una molienda, una aglomeración de partículas en fase sólida y/o líquida, etc.

30 En una variante del procedimiento según la presente invención, dicha d_{50} de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo inferior o igual a 0,2, preferiblemente entre 0,01 y 0,2. La operación de mezcla sólido-sólido según la presente invención se lleva a cabo de manera suficiente para obtener una mezcla homogénea. Esto puede llevar, por interacción de las dos fases sólidas, a un recubrimiento de las partículas más gruesas por las partículas más finas.

35 De manera ventajosa, dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo superior o igual a 5.

40 En una forma de realización ventajosa, el procedimiento según la presente invención comprende además una etapa de alimentación de al menos una fuente adicional de micronutrientes antes, durante o después de dicha etapa de mezcla sólido-sólido. En efecto, dependiendo de la aplicación de la composición nutritiva así obtenida, puede ser necesario añadir otros nutrientes para facilitar el uso de la composición, como por ejemplo en el caso de la horticultura o de sus formas derivadas tales como la hidroponía o la fertirrigación donde, en general, los consumidores prefieren utilizar una composición en la que los micronutrientes esenciales y, a veces, también difícilmente solubles estén presentes de una manera biodisponible.

45 Ventajosamente, dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es una alimentación de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes en dicha fase sólida de dicha fuente de hierro, en dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, en dicha mezcla sólido-sólido de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato o incluso una alimentación separada de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes alimentada simultáneamente a dicha etapa de mezcla de dicha fuente de hierro alimentada con dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato.

Como se puede constatar, esta etapa de adición de una fuente o de varias fuentes adicionales de micronutrientes se hace de manera también extremadamente sencilla y fácil de realizar.

En una variante según la presente invención, dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es una alimentación de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes en dicha composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro.

5 En otra variante más según la presente invención, dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es una alimentación de una fase sólida o líquida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes, en dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible, que refuerza además de esta manera el carácter flexible, simple y polivalente del procedimiento según la presente invención.

10 De manera preferible, dicha al menos una fuente de hierro se selecciona del grupo que consiste en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ donde M representa Na o K , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 6, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 1, $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxisulfato de hierro y mezclas de los mismos.

15 Más particularmente, según la presente invención, dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato comprende al menos un polifosfato seleccionado del grupo que consiste en polifosfatos alcalinos sódicos y potásicos en forma de polvo o de granulado.

20 De forma ventajosa, dicha fuente de polifosfato comprende una cantidad de polifosfato de amonio inferior a 70 % en peso, preferiblemente inferior a 50 % en peso, más preferiblemente inferior a 30 % en peso, ventajosamente inferior a 10 % en peso, de manera más ventajosa inferior a 5 % en peso, con respecto al peso total de polifosfato. La cantidad de polifosfato de amonio se determina por análisis elemental (métodos clásicos) en combinación con la difracción de rayos X (técnica de los polvos) para la identificación de las fases cristalinas presentes.

25 Todavía más particularmente, según la presente invención, dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes se selecciona del grupo que consiste en fuentes de B , Mn , Zn , Cu , Mo , Co y sus mezclas, y en donde dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es alimentada con una relación atómica con respecto al Fe entre 0,1 y 5 para el B , 0,05 y 2,5 para el Mn , 0,01 y 1 para el Zn , 0,005 y 0,25 para el Cu y el Mo y entre 0,001 y 0,1 para el Co , lo que permite, por ejemplo, obtener composiciones nutritivas particularmente adecuadas para aplicaciones en horticultura, hidroponía, fertirrigación o incluso para los cultivos de microorganismos.

30 Más particularmente, dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes se selecciona del grupo que consiste en $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 3, oxisulfato de zinc cuya fracción másica total en zinc está comprendida en el intervalo de 20 a 60 % con respecto al peso del compuesto, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl , CuCl_2 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, oxisulfato de manganeso cuya fracción másica total en manganeso está comprendida en el intervalo de 30 a 50 % con respecto al peso del compuesto, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y mezclas de los mismos.

40 Ventajosamente, dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato comprende además fósforo en forma de ortofosfato según una relación molar $P_{\text{orto}}/P_{\text{total}}$ comprendida entre 0 y 0,95, donde P_{orto} representa el número de moles de fósforo en forma de ortofosfato y donde P_{total} representa el número de moles de fósforo total, estando comprendida esta relación molar preferiblemente entre 0 y 0,3.

45 Más particularmente, dicha fuente de fosfato comprende al menos un polifosfato seleccionado del grupo que consiste en polifosfatos alcalinos de sodio y de potasio y tiene una relación molar M/P_{total} de fuente de fosfato predeterminada, para respetar una relación molar M/P_{total} global en la mezcla sólido-sólido comprendida entre 1 y 2, preferiblemente entre 1,3 y 2, y donde M representa el número total de moles de metal alcalino sódico y potásico y donde P_{total} representa el número de moles totales de fósforo.

50 De forma particularmente ventajosa, en el procedimiento según la presente invención, dicha al menos una fuente de hierro y dicha al menos una fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato así como eventualmente dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes, se realizan según una relación molar $P_{\text{poli}}/\text{Fe}$ comprendida entre 5 y 50, preferiblemente entre 8 y 32 donde Fe representa el número total de moles de hierro y donde P_{poli} representa el número total de moles de fósforo en forma de polifosfato.

55 En efecto, se ha demostrado que una relación tal entre el contenido de hierro y el contenido de polifosfato asegura una velocidad de disolución suficientemente alta de la composición sólida y permite mantener el hierro completamente en solución en la solución nutritiva final a pesar de la presencia de otros iones tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} que compiten con el hierro por sus propias reacciones de complejación con los polifosfatos y durante un tiempo suficientemente largo para asegurar la estabilidad de la solución nutritiva obtenida después de disolución.

Otras formas de realización del procedimiento según la presente invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención permite obtener una composición nutritiva sólida inorgánica que comprende al menos un polifosfato y al menos una fuente de hierro como micronutriente.

5 Como se ha mencionado anteriormente, tales composiciones nutritivas encuentran aplicaciones en numerosos campos tan variados como la alimentación humana y animal, el cultivo de microorganismos o incluso la horticultura y sus derivados tales como la hidroponía y la fertirrigación. Sin embargo, en muchas aplicaciones, el hierro es un elemento que aparece como difícilmente soluble y a menudo poco biodisponible porque, según el medio en el que se encuentra, a menudo genera la aparición de precipitados.

10 Por ejemplo, en las aplicaciones de aditivos alimentarios, como líquidos suplementarios (productos lácteos, bebidas, yogur, etc.) o cualquier otro alimento suplementario, el medio en el cual se añade el hierro no está forzosamente a un pH que favorece la disolución del hierro, lo que puede plantear muchos problemas, sobre todo en la aceptación del producto alimenticio por parte del consumidor, que no quiere comer un alimento turbio o que contiene precipitados.

15 En el caso de los organismos vegetales, si el carbono representa el elemento nutritivo esencial para la fotosíntesis, los elementos minerales (los macronutrientes y los micronutrientes) son igualmente importantes para que los vegetales se desarrollen de forma óptima. Estos elementos minerales son típicamente adquiridos por las plantas desde el suelo o desde el sustrato de cultivo, por intermedio de los pelos absorbentes de la raíz que permiten que el agua y los minerales sean absorbidos.

20 Entre estos micronutrientes, el hierro es el micronutriente del que la planta requiere la concentración más elevada (del orden de 100 mg/kg de tejido seco), siendo necesario este mineral para la síntesis de la clorofila que es en sí misma indispensable para la fotosíntesis, la cual está directamente ligada al crecimiento de las plantas.

Sin embargo, el hierro es muy poco soluble en solución acuosa y, en consecuencia, está muy poco biodisponible para los vegetales que no se benefician de un pH ácido gástrico para facilitar la biodisponibilidad.

25 Hoy en día, numerosos cultivos (tomates, pepinos, calabacines, lechugas, pimientos, ...) se realizan en cultivos hidropónicos o por sistemas de gota a gota, y estas dos técnicas permiten realizar una fertirrigación; es decir, realizar una alimentación a la vez hídrica y mineral de los vegetales por el aporte de una solución nutritiva hasta las raíces de las plantas.

30 Sin embargo, estas técnicas de cultivo que se basan en la ausencia de sustrato o en la utilización de sustratos inertes (arena, bolas de arcilla, lana de roca, ...), por una parte, no son ayudadas por la flora microbiana del suelo que regula el pH de la tierra para los cultivos más convencionales y por otra parte no se benefician del aporte de sustancias nativas igualmente presentes en el suelo que podrían complejar el hierro y hacerlo biodisponible.

35 Es por esta razón, por lo que se han llevado a cabo numerosas investigaciones para desarrollar composiciones nutritivas fertilizantes sólidas inorgánicas cuyos constituyentes, una vez en solución, deberían poder disolverse completamente, ya sea el hierro o los otros elementos nutritivos, teniendo que presentar por otra parte las composiciones fertilizantes sólidas inorgánicas un poder tampón suficiente.

40 Por ejemplo, las composiciones nutritivas, en particular fertilizantes sólidos inorgánicos que comprenden micronutrientes, entre ellos el hierro, están descritas en el documento US 3856500. Este documento describe composiciones de fertilizantes en forma de polifosfatos, por ejemplo, en forma de polifosfatos de potasio y de hierro. Los micronutrientes pueden estar contenidos en la solución fertilizante en forma disuelta, gracias especialmente a la adición de agentes quelantes (ácido glucónico, ...) y/o en forma de sólidos finamente divididos. El contenido en metales pesados de la composición en forma sólida está comprendido entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso total de la composición en forma sólida.

45 Desafortunadamente, una composición nutritiva sólida inorgánica de este tipo no permite obtener una solución fertilizante líquida en la que el conjunto de los constituyentes, incluidos los micronutrientes, estén totalmente disueltos, ni una composición polivalente aplicable en todos los campos de uso tales como los mencionados anteriormente.

50 En efecto, la composición fertilizante sólida según el documento US 3856500 da lugar a una suspensión coloidal, es decir a una solución líquida que comprende, en suspensión coloidal, partículas finamente divididas, pero sin embargo suficientemente pequeñas para que la mezcla sea homogénea.

55 Dicha suspensión coloidal desafortunadamente no es adecuada para los sistemas de cultivo hidropónicos o para los sistemas de goteo porque, incluso si las partículas presentes en la suspensión coloidal están finamente divididas, ellas se acumulan con el tiempo en las tuberías que transportan la solución nutritiva, así como al nivel de los cabezales de dispersión, lo que causa la obstrucción del sistema de fertilización. El sistema de transporte de la solución nutritiva, cuando no está operativo, debe ser desmontado por completo para su limpieza o sustitución, lo

que no permite asegurar la nutrición de los vegetales ni la continuidad de la fertirrigación, que es sin embargo un objetivo principal de esta técnica. Tales manipulaciones requieren tiempo, monopolizan las superficies que ya no se pueden utilizar para la producción de vegetales, lo que, por lo tanto, tiene repercusiones en términos de rendimiento de los cultivos y de costes de producción.

5 Por otra parte, en lo que concierne a los organismos vegetales, sin embargo, sin estar limitados a los mismos, en términos de biodisponibilidad, los elementos nutritivos en suspensión coloidal y no totalmente disueltos no son asimilados correctamente o no son asimilados en absoluto por los vegetales a través del fenómeno de ósmosis observado entre la vacuola de los pelos absorbentes de la raíz y el medio de cultivo. Los vegetales pueden tener así carencias de uno u otro de los elementos nutritivos transportados por la solución nutritiva.

10 La invención tiene por objetivo paliar los inconvenientes del estado de la técnica proporcionando una composición nutritiva sólida inorgánica en la que todos los elementos nutritivos se disuelven completamente en solución acuosa sin que ninguno de ellos permanezca en suspensión (coloidal o no) en la solución nutritiva y son biodisponibles.

15 Para resolver este problema, se proporciona según la invención, una composición nutritiva sólida inorgánica tal como la indicada al principio, caracterizada por que dicha composición nutritiva sólida es una composición nutritiva sólida hidrosoluble que tiene un contenido en hierro comprendido entre 0,1 y 5 % en peso de hierro con respecto al peso total de dicha composición sólida, preferiblemente entre 1 y 3 % en peso de hierro con respecto al peso total de dicha composición sólida.

20 Como se ha mencionado anteriormente, por el término "hidrosoluble" se entiende, en el sentido de la presente invención y en lo que se refiere al hierro, una disolución tal que se observa una pérdida del orden de menos del 5 % de hierro, preferiblemente de menos de 2 % de hierro, más preferiblemente de menos de 0,1 % de hierro durante el paso del hierro desde su forma sólida a su forma disuelta.

25 En el marco de la presente invención, se ha demostrado que una composición nutritiva sólida inorgánica de este tipo que comprende al menos un polifosfato y un intervalo de contenido de hierro reducido y estrecho comprendido entre 0,1 y 5 %, preferiblemente entre 1 y 3 % en peso de hierro con respecto al peso total de la composición sólida, permite una disolución total del hierro y de todos los constituyentes de la composición nutritiva sólida inorgánica cuando se disuelve en solución acuosa y de una manera muy rápida.

30 En efecto, se ha demostrado que dicho al menos un polifosfato actúa rápidamente como un agente complejante una vez que la forma sólida de la composición según la invención se pone en solución, esto incluso a pesar de un pH elevado en el que el hierro es muy poco soluble. Este mantenimiento en solución se asegura cualquiera que sea el estado de oxidación del hierro que, de este modo, está siempre biodisponible para los vegetales y no contribuye a la obstrucción del sistema de fertirrigación.

35 Así, de forma muy ventajosa, la composición nutritiva sólida inorgánica obtenida por el procedimiento según la invención se puede utilizar para todo tipo de aplicaciones, tales como la alimentación humana o animal, pero también para los cultivos vegetales tales como los cultivos "clásicos" (cultivos en campo abierto) o para la fertirrigación (por ejemplo, para el riego por goteo, el cultivo sin tierra o incluso la hidroponía).

40 Ventajosamente, la composición nutritiva comprende además al menos una fuente adicional de micronutrientes seleccionada del grupo que consiste en fuentes de B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co y mezclas de los mismos, y porque dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes está presente en una relación atómica con respecto al Fe comprendida entre 0,1 y 5 para el B, entre 0,05 y 2,5 para el Mn, entre 0,01 y 1 para el Zn, entre 0,005 y 0,25 para el Cu y para el Mo y entre 0,001 y 0,1 para el Co.

45 Tales contenidos de micronutrientes aseguran los aportes de minerales de forma óptima y adecuada, es decir, según las necesidades reales de los organismos vivos y particularmente de los vegetales. Estos contenidos, se pueden modificar, sin embargo, en función de la aplicación o del grado de desarrollo del vegetal que, según su morfología y su fase de crecimiento requiere proporciones variables entre los diferentes macronutrientes y micronutrientes.

Preferiblemente, según la presente invención, dicho al menos un polifosfato se selecciona del grupo que consiste en polifosfatos alcalinos sódicos y potásicos en forma de polvo o de granulado.

50 En efecto, además de actuar como agentes complejantes para el hierro, los polifosfatos sódicos y potásicos preferidos según la presente invención contribuyen al aporte de macronutrientes necesarios para los organismos vivos. En efecto, dichos polifosfatos permiten, especialmente aportar potasio (K) y fósforo (P) bajo formas asimilables útiles para los organismos, como por ejemplo, los vegetales.

55 Preferiblemente, según la presente invención, dicho al menos un polifosfato se selecciona del grupo que consiste en pirofosfatos y tripolifosfatos, tales como por ejemplo el pirofosfato de tetrapotasio (TKPP), el tripolifosfato de potasio (KTPP), el tripolifosfato de sodio (STPP) el pirofosfato ácido de sodio (SAPP) y el pirofosfato de tetrasodio (TSPP), sin excluir la presencia de cadenas de polifosfatos de longitud superior, aunque en el marco de la presente

invención, se ha demostrado que los polifosfatos de 2 y 3 átomos de P están particularmente indicados para asegurar la biodisponibilidad del hierro en numerosas aplicaciones de los seres vivos.

5 Ventajosamente, según la invención, dicha composición nutritiva sólida inorgánica tiene una relación molar M/P_{total} entre 1 y 2, preferiblemente entre 1,3 y 2 y donde M representa el número total de moles de metal alcalino, sodio y potasio, y donde P_{total} representa el número total de moles de fósforo.

10 En una forma de realización particular según la presente invención, la composición nutritiva, inorgánica, sólida e hidrosoluble comprende además fósforo en forma de ortofosfato según una relación molar P_{orto}/P_{total} comprendida entre 0 y 0,95, donde P_{orto} representa el número de moles de fósforo en forma de ortofosfato y donde P_{total} representa el número de moles de fósforo total, estando esta relación molar preferiblemente comprendida entre 0 y 0,3.

15 Con preferencia, según la invención, dicha composición nutritiva sólida inorgánica presenta una relación molar P_{poli}/Fe comprendida entre 5 y 50, preferiblemente entre 8 y 32, donde Fe corresponde al número total de moles de hierro y donde P_{poli} designa el número de moles de fósforo en forma de cadenas de polifosfato, por ejemplo, obtenido por análisis de P_{total} y de P_{orto} que permite determinar el número de moles P_{poli} aplicando la ecuación $P_{poli} = P_{total} - P_{orto}$.

Como se ha mencionado anteriormente, esta relación entre el contenido de hierro y el contenido de polifosfato asegura una velocidad de disolución suficiente de la composición sólida y permite mantener el hierro completamente en solución en el medio nutritivo final, a pesar de la presencia de otros iones tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} que compiten con el hierro por sus propias reacciones de complejación con los polifosfatos.

20 Según la presente invención, de manera preferible, dicha al menos una fuente de hierro se selecciona del grupo que consiste en $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $MFE(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ donde M representa Na o K, $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $FeCl_3 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 6, $Fe_4(P_2O_7)_3$, $FePO_4 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $FeSO_4 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $FeCl_2 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $FeO \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 1, $Fe(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$, oxisulfato de hierro y mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente, dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes se selecciona del grupo que consiste en $Zn(NH_4)_4SO_4$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 3, oxisulfato de zinc cuya fracción másica total de zinc está comprendida en el intervalo que varía de 20 a 60 % con respecto al peso del compuesto, $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $Cu(OH)_2$, $CuCl$, $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$, $CuSO_4 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $Cu(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$, $MnCl_2 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, oxisulfato de manganeso cuya fracción másica total en manganeso está comprendida en el intervalo de 30 a 50 % con respecto al peso del compuesto, $MnSO_4 \cdot xH_2O$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $H_2MoO_4 \cdot H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, H_3BO_3 , $Na_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y mezclas de los mismos.

40 Ventajosamente, según la presente invención, la composición nutricional presenta, como se describe en más detalle en los ejemplos, un porcentaje de materia insoluble inferior a 0,2 % en peso con respecto al peso de la composición sólida, preferiblemente inferior a 0,1 % en peso con respecto al peso de la composición sólida y un tiempo de disolución inferior a 15 minutos a 20 °C y bajo una agitación magnética de 400 vueltas/min, para una turbidez de solución inferior a 50 NTU, preferiblemente inferior a 20 NTU y a una concentración de referencia de 10 mmol de Fe/kg de solución. Por ejemplo, la solución obtenida a partir de la composición sólida puede alcanzar hasta 50 % en peso de ésta.

45 La presencia de partículas insolubles provoca una turbidez en la solución cuyo valor depende de varios factores tales como la concentración de partículas sólidas, su distribución de tamaño y su índice de refracción relativo con respecto a la fase líquida. El ensayo de filtración proporciona, por su parte, una medida directa del porcentaje ponderal de partículas insolubles. Finalmente, el análisis de hierro del residuo sólido encontrado sobre el filtro permite evaluar la pérdida relativa de hierro. Los protocolos y las condiciones experimentales aplicadas para medir estos tres parámetros se detallan en los ejemplos que siguen.

Estos tres parámetros permiten verificar si la solución responde a las exigencias definidas anteriormente, las cuales corresponden a una composición que puede ser calificada como hidrosoluble si se respetan.

Con preferencia, según la invención, dicha composición nutritiva sólida inorgánica presenta un índice de apelmazamiento tal como se explica en los siguientes ejemplos inferior a 100, preferiblemente inferior a 50.

55 Ventajosamente, según la invención, dicha composición nutritiva sólida inorgánica tiene una duración de conservación superior a 6 meses, preferiblemente superior a 12 meses a 25 °C.

La presente divulgación se refiere también a un uso de una composición nutritiva sólida inorgánica obtenida por el procedimiento según la invención para la fabricación de una solución en la que los macronutrientes y los micronutrientes son biodisponibles.

- 5 Más particularmente, la presente divulgación se refiere a un uso de una composición nutritiva sólida inorgánica obtenida por el procedimiento según la presente invención, como composición fertilizante para horticultura, fertirrigación, hidroponía y análogos.

Además, y de manera ventajosa, la presente divulgación se refiere también a un uso de la composición obtenida por el procedimiento según la invención, como suplemento alimenticio o aditivo alimentario para alimentos o bebidas enriquecidos en hierro biodisponible.

- 10 Por ejemplo, la composición obtenida por el procedimiento según la invención se puede utilizar para asegurar o complementar la nutrición de los vegetales en los sistemas de cultivo sin suelo o en los sistemas de cultivo clásicos en campo abierto. Tal composición puede ser utilizada también en el campo de la alimentación humana o animal (bebidas o alimentos) o incluso para la nutrición de microorganismos.

- 15 Otras características, detalles y ventajas de la invención se derivarán de los ejemplos dados a continuación, a título no limitativo y haciendo referencia a las figuras adjuntas y a los ejemplos.

La figura 1 ilustra los resultados obtenidos por la medida de la biomasa de plantas de pepino (gramos en peso seco) alimentadas con diferentes soluciones nutritivas.

La figura 2 presenta las concentraciones de hierro (mmol de Fe/kg de materia seca) obtenidas por la medida de las plantas de pepino alimentadas con diferentes soluciones nutritivas.

- 20 Las figuras 3 y 4 ilustran las puntuaciones obtenidas en la estimación visual de la clorosis sobre plantas de pepino alimentadas con diferentes soluciones nutritivas.

Ejemplos

- 25 Se han realizado ensayos en condiciones de laboratorio con el fin de determinar las características físico-químicas de la composición nutritiva sólida inorgánica según la invención. Se han realizado ensayos de disolución, de envejecimiento y de apelmazamiento, cuyos resultados se presentan a continuación.

Estos diferentes ensayos se han realizado después de mezclar durante 30 segundos en un mezclador de polvo de laboratorio (Magimix tipo 5200), un primer componente que comprende al menos un polifosfato con un segundo componente que comprende al menos una fuente de hierro. Estos dos componentes (o materias primas) han sido utilizados tal cual sin ningún tratamiento previo y han sido introducidos simultáneamente en el mezclador.

- 30 Ejemplo 1 - Ensayos de disolución y de envejecimiento

Se prepararon seis composiciones, tales como se indican en la tabla 1.

Tabla 1.

	Composición sólida		Ensayo de disolución				
	Tipo de polifosfato	Fuente de Fe	RM (Poli/Fe)	[Fe] mmol/kg de solución	Tiempo de disolución (min)	Tiempo de agitación (min)	pH
1	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	10	10	<10	15	9,4
2	KTPP (b)	FeSO ₄ . H ₂ O (f)	10	50	<15	15	8,7
3	KTPP (a)	FeCl ₂ . 4H ₂ O (g)	10	50	4	15	ND
4	TKPP (c)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	10	20	5	840	9,8
5	STPP (d)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	14	50	<15	15	ND
6	KTPP (b)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	30	50	<10	15	9,6

(a) 46,4 % en peso de P₂O₅ total, 53,3 % en peso de K₂O, 1,6 % partículas > 1 mm, 86 % partículas < 0,5 mm

(b) 46,6 % en peso de P₂O₅ total, 53,2 % en peso de K₂O, 0,6 % partículas > 2 mm, 34 % partículas < 0,5 mm

(c) 42,7 % en peso de P₂O₅ total, 57,0 % en peso de K₂O

(d) 57,6 % en peso de P₂O₅ total, 42,1 % de Na₂O

(e) 19,2 % en peso de hierro total

5 (f) 28,7 % en peso de hierro total (granulometría de 0 a 0,5 mm)

(g) 28,0 % en peso de hierro total

ND = valor no determinado

Ensayo de disolución

10 Las mezclas pulverulentas sólidas obtenidas se introducen instantáneamente en un vaso de precipitados (diámetro interior 6 cm) que contiene el agua de disolución a 20 °C y que se agita con ayuda de un agitador magnético (4 cm de longitud) a una velocidad de 400 vueltas por minuto. Cada solución final obtenida pesa 250 g y contiene 10, 20 o 50 mmol de Fe/kg de solución en total.

Después de un tiempo dado de agitación, se evalúa el grado de disolución final midiendo:

- la turbidez de la solución con ayuda de un nefelómetro de laboratorio HACH Ratio/XR y

15 - la concentración de material insoluble (partículas sólidas residuales).

El contenido de material insoluble, cuyo resultado se expresa con respecto a la masa inicial de sólido se mide gravimétricamente por filtración sobre una membrana de 0,45 µm (tipo Porafil NC de Macherey-Nagel), y el residuo se lava y se seca a 105 °C.

20 Por otra parte, un análisis cuantitativo del hierro contenido en este residuo sólido permite determinar la pérdida relativa de hierro.

La tabla 2 presenta las características de las seis composiciones en cuanto a los criterios de turbidez, de porcentaje de material insoluble y de pérdida de hierro. Estos criterios han sido identificados según dos edades diferentes de cada composición solubilizada, como se indica en la tabla 2.

Tabla 2

	Examen 1 de la solución				Examen 2 de la solución			
	Edad de la solución	Turbidez (NTU)	Material insoluble (% en peso)	Pérdida de hierro (% relativo)	Edad de la solución	Turbidez (NTU)	Material insoluble (% en peso)	Pérdida de hierro (% relativo)
1	15 min	2	0,06	< 1	24 días	2	0,06	< 1
2	15 min	40	0,08	< 1	21 días	45	0,09	< 1
3	10 min	11	0,06	< 1	ND	ND	ND	ND
4	10 min	< 50	0,08	< 1	14 horas	> 2000	15	> 50
5	15 min	10	0,08	< 1	7 días	410	0,7	16
6	15 min	27	0,07	< 1	24 días	24	0,08	< 1

25

ND = valor no determinado

Para cumplir los criterios según la presente invención, la puesta en solución acuosa de la composición nutritiva inorgánica sólida debe permitir obtener una solución nutritiva en la que los diferentes componentes están completamente disueltos y de forma rápida. En el sentido de la presente invención, se considera que todos los componentes están disueltos si:

30

- la turbidez medida es inferior a 50 NTU, y

- el porcentaje en peso de material insoluble es inferior a 0,2 %.

Por otro lado, también es necesario que la pérdida de hierro sea inferior al 5 % durante el paso del estado sólido al estado disuelto de este elemento metálico.

Después de un primer examen realizado 10 a 15 minutos después de la disolución de dicha composición nutritiva inorgánica según la invención, se constata que las diferentes composiciones analizadas (nº 1 a 6 en la tabla 2) permiten todas cumplir estos tres criterios, cualquiera que sea, según los ensayos realizados, el tipo de polifosfato, la fuente de hierro, la concentración de hierro.

- 5 Asimismo, se ha observado de manera muy ventajosa que ciertas composiciones presentaban una mayor estabilidad, incluso después de disolución. Se trata de las composiciones nº 1, 2 y 6 que, después de 20 a 21 días presentan siempre una turbidez y un contenido de material insoluble reducidos.

Ejemplo 2 - Estabilidad de las composiciones sólidas

- 10 El tiempo de vida del producto (vida útil) y por lo tanto su estabilidad se determina sometándolo al mismo ensayo de disolución después de diferentes tiempos de compresión a 25 °C en las condiciones del ensayo de apelmazamiento descrito más adelante.

Según la invención, el producto está caducado desde el momento en que

- la turbidez medida es superior a 50 NTU y
- el porcentaje en peso de material insoluble es superior a 0,2 %.

- 15 Se han considerado dos composiciones sólidas según la invención (tabla 3) para evaluar si un envejecimiento de la forma sólida influye sobre su disolución durante su solubilización.

Una primera composición de menos de un día de edad se ha comparado con una segunda composición de 21 días de edad.

Tabla 3.

	Composición sólida				Ensayo de disolución		
	Tipo de polifosfato	Fuente de Fe	RM (Poli/Fe)	Edad	[Fe] mmol/kg de solución	Tiempo de disolución (min)	pH
1	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (b)	10	< 1 día	50	3 min	8,3
2	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (b)	10	21 días*	50	5 min	ND

- 20 (a) 46,4 % en peso de P₂O₅ total, 53,3 % en peso de K₂O, 1,6 % partículas > 1 mm, 86 % partículas < 0,5 mm

(b) 19,2 % en peso de hierro total

ND = valor no determinado

* envejecimiento de 21 días bajo compresión a una temperatura de 25 °C

- 25 Como se puede constatar, las dos formas sólidas presentan un tiempo de disolución equivalente del orden de 3 a 5 minutos para una turbidez de la solución inferior a 50 NTU y un porcentaje en peso de material insoluble inferior a 0,2 %, lo que demuestra la estabilidad a lo largo del tiempo de la forma sólida de la composición según la invención cuando se conserva a una temperatura de 25 °C.

Ejemplo 3 - Ensayos de apelmazamiento (índice de apelmazamiento)

- 30 La medida del índice de apelmazamiento se obtiene mediante un ensayo de laboratorio que ha sido desarrollado por los inventores para cuantificar la tendencia al apelmazamiento de una composición sólida y de este modo caracterizarla. Este índice refleja la resistencia mecánica del núcleo de producto obtenido después de 21 días de compresión a 25 °C en una célula estanca que impide prácticamente cualquier intercambio de humedad o de oxígeno con el aire ambiental.

- 35 La célula de compresión comprende dos semicilindros de acero inoxidable (obtenidos cortando un tubo a lo largo de su línea mediana longitudinal) que se mantienen cerrados alrededor de un disco con ayuda de una argolla desmontable. El disco, que está hecho también de acero inoxidable, cierra el cilindro en su base. El disco tiene un diámetro de 46 mm y una altura de 10 mm. El cilindro tiene una altura de 80 mm. La argolla y los dos semicilindros se retiran fácilmente sin sacudir el disco. Un pistón de polipropileno, que se desliza libremente en el interior del cilindro y que está coronado por un peso de 6 kg, comprime el producto desde arriba. El pistón en forma de disco
- 40 tiene un diámetro de 44 mm y una altura de 30 mm.

El conjunto del montaje (excepto el peso de 6 kg) está embalado en una bolsa hecha de una película de plástico de multicapas que comprende una lámina de aluminio y termosoldada de manera que se impida cualquier intercambio de humedad con el aire ambiental. La estanqueidad de la bolsa se comprueba por gravimetría, no debiendo sobrepasar la variación de peso relativa del producto el 0,2 % a lo largo del ensayo. Se garantiza un llenado homogéneo de la célula efectuando esta operación de forma progresiva haciendo girar la célula sobre sí misma. El producto se aplasta con ayuda del pistón antes del final del llenado con el fin de evitar un aplastamiento excesivo durante la propia fase de compresión. La masa de la composición varía así entre 70 y 120 g. La parte alta del pistón debe pasar del cilindro hasta el final de la fase de compresión, sin que el peso tenga el riesgo de no ejercer la presión esperada de 0,36 bares. También es necesario vigilar que el peso esté perfectamente centrado con respecto al pistón.

El conjunto se mantiene en reposo durante toda la fase de compresión. La medida dinamométrica se realiza como muy tarde 4 horas después de la retirada del peso. Después de haber retirado la argolla y los dos semicilindros sin sacudir el núcleo del producto, se utiliza un dinamómetro para medir la fuerza de rotura del núcleo. Esta fuerza se aplica verticalmente al centro del pistón en forma de disco a través de una punta metálica. El avance de la punta se controla por el dinamómetro a una velocidad constante de 60 mm/minuto. La fuerza de rotura en Newtons (N) que se mide de esta manera corresponde al índice de apelmazamiento por definición. Este último vale 0 si el producto gotea en el momento del vaciado o si el núcleo se desmorona entre el vaciado y la medida dinamométrica.

La escala del dinamómetro utilizado en el laboratorio estaba limitada a 460 N. Cuando esta fuerza a escala completa no fue suficiente para provocar la rotura del núcleo, entonces se sometió el núcleo a una segunda medida dinamométrica después de haber retirado el pistón y reemplazado la punta por un cuchillo calibrado.

Los resultados obtenidos para tres composiciones nutritivas sólidas inorgánicas según la invención se presentan en la tabla 4 que sigue. Se ha fijado una relación P_{poli}/Fe igual a 10 para cada una de las composiciones. Se ha aplicado una duración de compresión de 21 días a 25 °C.

Tabla 4

	Tipo de polifosfato	Fuente de Fe	Maduración antes de la compresión *	Índice de apelmazamiento (1)	Fuerza de rotura con el cuchillo (Newton)
1	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (c)	Ninguna	> 460	131
2	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (c)	24 horas	83	-
3	KTPP (a)	FeSO ₄ . 6-7H ₂ O (b)	24 horas	32	-

(a) 46,6 % en peso de P₂O₅ total, 53,2 % en peso de K₂O, 0,6 % partículas > 2 mm, 34 % partículas < 0,5 mm

(b) 19,8 % en peso de hierro total

(c) 19,2 % en peso de hierro total

(1) fuerza de rotura en Newtons con el disco

* reacción entre los dos polvos constituyentes antes de la compresión de la mezcla, que tiene como consecuencia un fenómeno de recubrimiento.

Para responder a los criterios según la presente invención, la composición nutritiva sólida inorgánica debe poder ser conservada sin pérdida de masa. Esta característica se satisface si el índice de apelmazamiento es inferior a 100 después de la compresión a 25 °C. Como se muestra en la tabla 4 y para una relación P_{poli}/Fe fijada a 10, se constata que se observa un índice de apelmazamiento inferior a 100 para las composiciones 2 y 3, es decir después de una maduración de una duración de 24 horas antes de la compresión a 25 °C durante 21 días.

Ejemplo 4 – Cultivo hidropónico (pepino)

Se han llevado a cabo ensayos en cultivo hidropónico (sin sustrato) en invernadero durante 6 semanas para probar la eficacia de las soluciones nutritivas según la invención.

Previamente, los pepinos han sido plantados en vermiculita para obtener las plántulas. Estas plántulas han sido transferidas 3 semanas después a sus semilleros en condiciones de cultivo hidropónico, es decir, en bandejas de plástico (50x30x20 cm) provistas de una tapa de PVC que tiene perforaciones. Estas bandejas se llenan de agua y de solución nutritiva y las raíces de las plántulas se introducen en la solución acuosa a través de las perforaciones de la tapa. La tapa permite aislar la solución nutritiva del medio exterior con el fin de evitar la penetración de luz y/o de contaminantes que podrían alterar la solución nutritiva fertilizante. La parte aérea de la planta está soportada por

un material inerte y flexible. Las bandejas también están provistas de boquillas que permiten inyectar aire en la solución nutritiva para proporcionar oxígeno al sistema de raíces.

5 El nivel de agua en las bandejas se controla dos veces a la semana y la cantidad de solución nutritiva se ajusta en función de la conductividad eléctrica de la solución nutritiva. La conductividad eléctrica de la solución se fija a 3 mS.cm⁻¹ al inicio y se mantiene entre 2,5 y 3,5 mS.cm⁻¹ durante todo el cultivo.

El pH de la solución nutritiva se mide también tres veces a la semana y se ajusta si es necesario mediante la adición de una mezcla de HNO₃ + H₂SO₄ (en una relación de 12:1) o de KOH.

a) Tratamientos: fuentes de hierro analizadas

10 Se han analizado tres fuentes de hierro (P1 a P3) según la invención, a base de sulfato férrico, a dos pH diferentes de la solución nutritiva y se han comparado con un quelato orgánico de hierro comercial estándar de referencia (P4). Las características de las soluciones analizadas se presentan en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5.

Solución	mmol P _{total} /l	μmol Fe/l	pH	Agente complejante del Fe	RM (P _{poli} /Fe)
P1a	1,5	15	5,2 – 5,6	TKPP (a)	10
P1b	1,5	15	6,4 – 6,8	TKPP (a)	10
P2a	1,5	15	5,2 – 5,6	KTPP (b)	10
P2b	1,5	15	6,4 – 6,8	KTPP (b)	10
P3a	1,5	15	5,2 – 5,6	KTPP (b)	20
P3b	1,5	15	6,4 – 6,8	KTPP (b)	20
P4a	1,5	15	5,2 – 5,6	quelato orgánico	0
P4b	1,5	15	6,4 – 6,8	quelato orgánico	0

(a) 42,7 % en peso de P₂O₅ total, 57,0 % en peso de K₂O

15 (b) 46,6 % en peso de P₂O₅ total, 53,2 % en peso de K₂O

Los demás elementos nutritivos enumerados en la tabla 6 se aportaron al medio nutritivo según los estándares recomendados para el cultivo del pepino.

Tabla 6.

Nutriente	Valor objetivo	
NH ₄	0,1	mmol/l
K	8	mmol/l
Ca	6,5	mmol/l
Mg	3	mmol/l
NO ₃	18	mmol/l
SO ₄	3,5	mmol/l
Mn	7	μmol/l
Zn	7	μmol/l
B	50	μmol/l
Cu	1,5	μmol/l
Mo	1	μmol/l

20 Cada tratamiento se ha repetido 4 veces, consistiendo cada repetición en una bandeja que contiene agua y la solución nutritiva analizada, así como 2 plantas de pepino.

b) Análisis

Para evaluar la eficacia de las fuentes de hierro P1 a P3 según la invención, se midieron los siguientes parámetros al final del cultivo (después de 6 semanas):

- la producción de biomasa (peso seco),

- las concentraciones de micronutrientes: análisis de los tejidos,

Se aplicó un tratamiento estadístico (ANOVA, $P < 0,05$) para comparar los diferentes tratamientos.

b.1. Producción de biomasa

5 Las plantas de pepino se recogieron después de 6 semanas de crecimiento en cultivo hidropónico según las modalidades descritas anteriormente. Después del secado de los tejidos, se determinó el peso seco de las plantas de pepino (raíces + parte aérea de las plantas). La figura 1 presenta los resultados obtenidos.

Como se puede constatar, no se observó ninguna diferencia significativa entre los diferentes tratamientos aplicados en términos de biomasa al final del crecimiento.

10 b 2. Concentraciones de nutrientes

Se determinaron las concentraciones de nutrientes en mmol/kg de materia seca (excepto para el cobre en $\mu\text{mol/kg}$ de materia seca) en tejidos secos según las técnicas usadas convencionalmente para la dosificación de los nutrientes. Los resultados ($n = 4$) se presentan en la tabla 7 a continuación. La figura 2 se refiere únicamente a la concentración de hierro medida a partir de la materia seca.

15 Tabla 7.

	P1a	P1b	P2a	P2b	P3a	P3b	P4a	P4b
K	1565	1508	1653	1608	1609	1503	1856	1542
Na	18	18	30	17	19	16	26	19
Ca	921	958	911	984	886	958	877	1048
Mg	332 ^{ab}	353 ^{ab}	323 ^{ab}	362 ^{ab}	296 ^a	334 ^{ab}	319 ^{ab}	377 ^b
P _{total}	385	371	414	398	375	386	413	396
Fe	8,2 ^{bc}	5,9 ^{ab}	8,2 ^{bc}	6,1 ^{abc}	9,0 ^c	5,8 ^{ab}	4,9 ^a	4,5 ^a
N _{total}	4748	4439	4645	4665	4656	4410	4756	4575
Mn	1,8	1,9	1,5	2,0	1,6	2,0	1,7	1,7
Zn	2,4 ^{ab}	2,3 ^{ab}	2,3 ^{ab}	2,6 ^b	2,2 ^{ab}	2,3 ^{ab}	1,5 ^a	1,4 ^a
B	4,1	3,6	4,1	3,8	4,0	3,9	4,2	3,9
Cu	342	349	352	345	371	374	292	330
Mo	106	72	103	80	104	81	104	106

20 El análisis estadístico realizado (ANOVA) ha puesto en evidencia que las plantas alimentadas con las soluciones P1a, P2a y P3a (pH comprendido entre 5,2 y 5,6) contienen más hierro que las plantas alimentadas con la solución nutritiva de referencia P4a a este mismo pH. A un pH más alto (P1b, P2b, P3b y P4b donde el pH está comprendido entre 6,4 y 6,8), no se observó ninguna diferencia significativa para el hierro, lo que puede ser explicado por una complejación menor debido a la alcalinidad más elevada de la solución.

b 3. Clorosis

Durante las 6 semanas de cultivo en hidroponía, se evaluaron visualmente los síntomas de deficiencia de Fe.

25 La clorosis, indicativa de una carencia de hierro, ha sido evaluada según puntuaciones que van de 0 (color verde de las hojas) a 10 (color amarillo de las hojas). La figura 3 presenta los resultados obtenidos cuando el pH de la solución nutritiva está comprendido entre 5,2 y 5,6 mientras que la figura 4 presenta los resultados obtenidos cuando el pH de la solución nutritiva está comprendido entre 6,4 y 6,8 .

Estas dos cifras permiten constatar que se observan clorosis según puntuaciones equivalentes a lo largo del tiempo para los diferentes tratamientos aplicados, cualquiera que sea el pH.

30 Es evidente por lo tanto que las composiciones según la invención permiten una mejor asimilación (incorporación) de los macronutrientes y de los micronutrientes en los vegetales, particularmente en lo que respecta al hierro.

Ejemplo comparativo

El ejemplo de la patente CN 1274706 ha sido reproducido a escala de laboratorio. El sólido obtenido al final de la manipulación ha sido sometido al ensayo de disolución según el ejemplo 1 de la presente invención.

ES 2 655 196 T3

La solución obtenida presenta una turbidez a 10 mmol de Fe/kg de solución que es superior a 1000 NTU.

El contenido de material insoluble alcanzó además el 59 % con respecto a la masa de polvo introducida en el ensayo de disolución. La composición según el documento CN 1274706 no es, por lo tanto, en ningún caso, una composición sólida hidrosoluble.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro que comprende al menos las etapas de:
 - alimentación de una fuente de hierro,
- 5 - alimentación de una fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato
 caracterizado por que comprende además una etapa de mezcla de dicha fuente de hierro alimentada con dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, siendo dicha alimentación de dicha fuente de hierro una alimentación de una fase sólida de dicha fuente de hierro y siendo dicha alimentación de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato una alimentación de una fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, siendo dicha mezcla una mezcla sólido-sólido de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, con obtención de una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro.
- 10
2. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 1, que comprende además, después de dicha mezcla sólido-sólido, una etapa de disolución en fase acuosa de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro mezclada con dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato con formación de una solución nutritiva a base de hierro biodisponible.
- 15
3. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 1, que comprende además, después de dicha mezcla sólido-sólido, una etapa de disolución en fase acuosa de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro mezclada con dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, con formación de una solución nutritiva a base de hierro biodisponible, seguida de una etapa de transformación de dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible en una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro.
- 20
4. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 3, en el que dicha etapa de transformación de dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible en una composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro es una etapa de secado, eventualmente seguida de una etapa de reducción o de cribado granulométrico o una etapa de granulación o incluso una etapa de atomización.
- 25
5. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato presentan partículas que son todas de tamaño inferior a 5 mm.
- 30
6. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 5, en el que dichas partículas presentan una mediana de distribución de tamaño expresada en volumen ($d_{50,v}$), y donde la $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por la $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo comprendido entre 0,2 y 5.
- 35
7. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 5, en el que dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo inferior o igual a 0,2, preferiblemente entre 0,01 y 0,2.
- 40
8. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 5, en el que dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro dividida por dicha $d_{50,v}$ de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato representa un valor relativo superior o igual a 5.
- 45
9. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa de alimentación de al menos una fuente adicional de micronutrientes antes, durante o después de dicha etapa de mezcla sólido-sólido.
- 50
10. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 9, en el que dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es una alimentación de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes en dicha fase sólida de dicha fuente de hierro, en dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato, en dicha mezcla sólido-sólido de dicha fase sólida de dicha fuente de hierro y de dicha fase sólida de dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato o incluso una alimentación separada de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes alimentada simultáneamente a dicha etapa de mezcla de dicha fuente de hierro alimentada con dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato.
11. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 9, cuando depende de la reivindicación 4, en el que dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de

micronutrientes es una alimentación de una fase sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes en dicha composición nutritiva sólida e hidrosoluble a base de hierro.

- 5 12. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según la reivindicación 9, cuando depende de la reivindicación 2 o de la reivindicación 3, en el que dicha etapa de alimentación de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es una alimentación de una fase líquida o sólida de dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes en dicha solución nutritiva a base de hierro biodisponible.
- 10 13. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicha al menos una fuente de hierro se selecciona del grupo que consiste en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ donde M representa Na o K , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 9, $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 6, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 1, $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxisulfato de hierro y mezclas de los mismos.
- 15 14. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato comprende al menos un polifosfato seleccionado del grupo que consiste en polifosfatos alcalinos sódicos y potásicos en forma de polvo o de granulado.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que dicho al menos un polifosfato se selecciona del grupo que consiste en pirofosfatos y tripolifosfatos, como por ejemplo, el pirofosfato de tetrapotasio (TKPP), el tripolifosfato de potasio (KTPP), el tripolifosfato de sodio (STPP), el pirofosfato ácido de sodio (SAPP) y el pirofosfato de tetrasodio (TSPP).
- 25 16. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según las reivindicaciones 9 a 15, en el que dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes se selecciona del grupo que consiste en fuentes de B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co, y mezclas de las mismas, y en el que dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes es alimentada con una relación atómica con respecto al Fe entre 0,1 y 5 para el B, 0,05 y 2,5 para el Mn, 0,01 y 1 para el Zn, 0,005 y 0,25 para el Cu y el Mo y entre 0,001 y 0,1 para el Co.
- 30 17. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según las reivindicaciones 9 a 16, en el que dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes se selecciona del grupo que consiste en $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 3, oxisulfato de zinc cuya fracción másica total en zinc está comprendida en el intervalo de 20 a 60 % con respecto al peso del compuesto, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 7, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl , CuCl_2 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 4, oxisulfato de manganeso cuya fracción másica total en manganeso está comprendida en el intervalo de 30 a 50 % con respecto al peso del compuesto, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ donde x representa un coeficiente molar comprendido entre 0 y 5, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y mezclas de los mismos.
- 35 18. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que dicha fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato comprende además fósforo en forma de ortofosfato según una relación molar $P_{\text{orto}}/P_{\text{total}}$ comprendida entre 0 y 0,95, donde P_{orto} representa el número de moles de fósforo en forma de ortofosfato y donde P_{total} representa el número de moles de fósforo total, estando comprendida esta relación molar preferiblemente entre 0 y 0,3.
- 40 19. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que dicha fuente de fosfato comprende al menos un polifosfato seleccionado del grupo que consiste en polifosfatos alcalinos de sodio y de potasio tiene una relación molar M/P_{total} de fuente de fosfato predeterminada, para respetar una relación molar M/P_{total} global en la mezcla sólido-sólido comprendida entre 1 y 2, preferiblemente entre 1,3 y 2, y donde M representa el número total de moles de metal alcalino sódico y potásico y donde P_{total} representa el número de moles totales de fósforo.
- 45 20. Procedimiento de fabricación de una composición nutritiva a base de hierro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que dicha al menos una fuente de hierro y dicha al menos una fuente de fosfato que comprende al menos un polifosfato así como eventualmente dicha al menos una fuente adicional de micronutrientes, son alimentadas según una relación molar $P_{\text{poli}}/\text{Fe}$ comprendida entre 5 y 50, preferiblemente entre 8 y 32 donde Fe representa el número total de moles de hierro y donde P_{poli} representa el número total de moles de fósforo en forma de polifosfato.
- 50 21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende además, antes de la obtención de dicha composición nutritiva sólida inorgánica hidrosoluble, una maduración de la mezcla sólido-sólido.
- 55

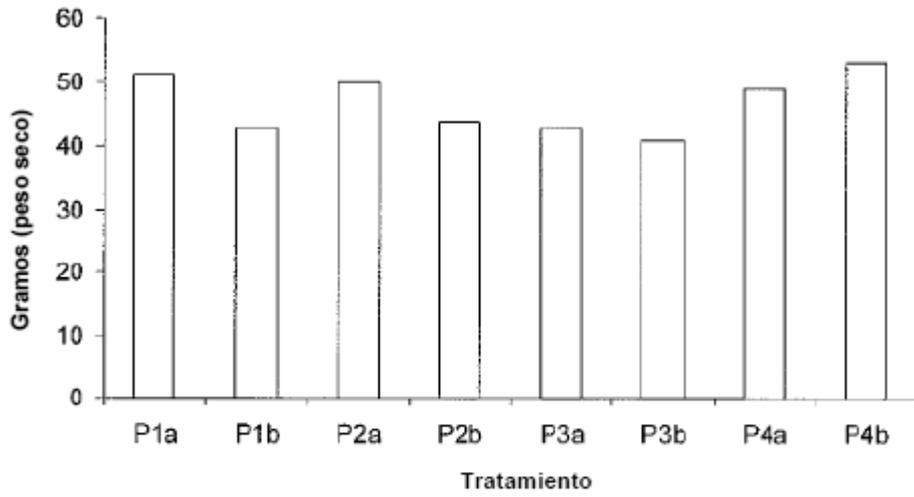


Fig. 1

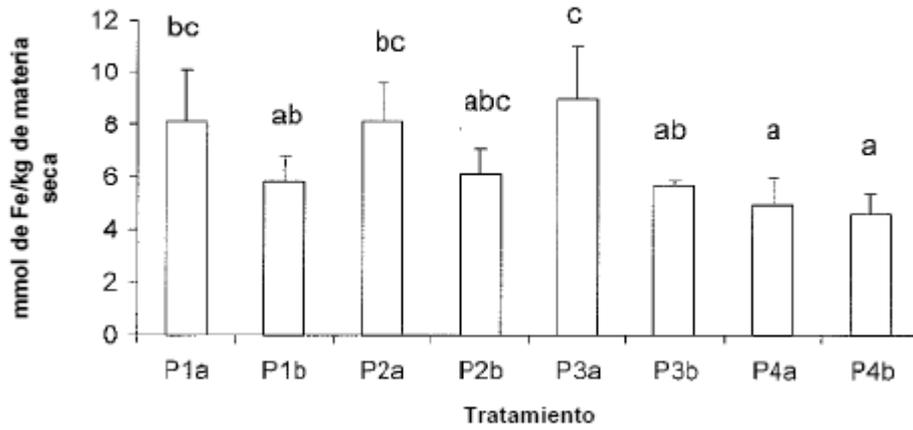


Fig. 2

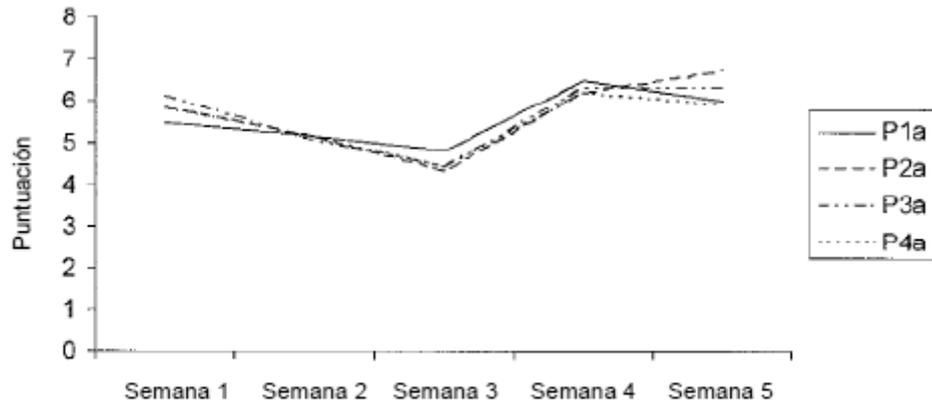


Fig. 3

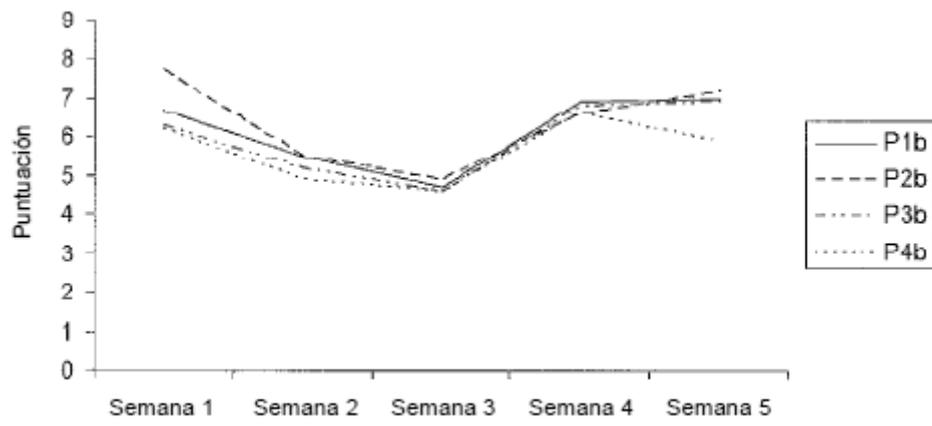


Fig. 4