

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 638**

51 Int. Cl.:

**C05B 11/10** (2006.01)  
**C05B 17/00** (2006.01)  
**C05F 7/00** (2006.01)  
**C02F 1/52** (2006.01)  
**C02F 1/64** (2006.01)  
**C05D 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012** E 12382198 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** EP 2666759

54 Título: **Método de síntesis de fosfato ferroso a partir de materiales de desecho**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.03.2020**

73 Titular/es:

**INCRO, S.A. (100.0%)**  
**Serrano, 27**  
**28001 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**CAZADOR RUIZ, M. CINTA;**  
**GALINDO PANIAGUA, FRANCISCA y**  
**BRAÑAS LASALA, JAVIER**

74 Agente/Representante:

**TORO GORDILLO, Ignacio**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 749 638 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

Método de síntesis de fosfato ferroso a partir de materiales de desecho

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un método para obtener un compuesto de hierro y fósforo de una composición similar a la vivianita usando materiales de desecho o subproductos que contienen ácido fosfórico y/o fosfatos y subproductos industriales que contienen Fe (II).

10

**Objeto de la invención**

El objeto de esta invención se refiere a un método para obtener un compuesto de hierro y fósforo de una composición similar a la vivianita ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de materiales de desecho o subproductos como fuente de fósforo, como aguas residuales con fósforo y/o ácido fosfórico de la fabricación de fertilizantes, y subproductos industriales que contienen Fe (II), principalmente sulfatos ferrosos, obteniendo un compuesto que es útil como fertilizante sólido, siendo una fuente nutricional de fósforo y hierro, y que también es efectiva para corregir y prevenir la clorosis de hierro en las plantas.

15

20 **Estado de la técnica**

La clorosis de hierro es una deficiencia de clorofila en las hojas causada por un trastorno nutricional de hierro (Fe). Cuando las plantas sufren una deficiencia de Fe, el efecto más visible se observa en las hojas más jóvenes, con un color amarillento característico entre las venas. En los casos en que no se corrige la clorosis, las hojas más jóvenes pueden volverse completamente amarillas y reducir su tamaño. En casos severos, los brotes afectados pueden incluso perder sus hojas (Pastor et al., 2000). Sobre todo, afecta a cultivos en suelos calcáreos (De Santiago y Delgado, 2007), pero en general, cualquier factor que afecte la movilización del hierro disponible para la planta estará relacionado con la clorosis de hierro (Pastor et al., 2000).

25

La clorosis de hierro afecta a cultivos de gran importancia socioeconómica, como girasoles, garbanzos, vides, melocotones, kiwis, etc., pero sobre todo afecta a la aceituna (Del Campillo y Torrent, 2005).

30

La clorosis de hierro tiene un gran impacto económico no solo debido a la pérdida de producción de fruta, sino también a la pérdida de vigor y acortamiento de la vida útil del árbol. La prevención y corrección de la clorosis de hierro se han abordado utilizando diferentes prácticas agrícolas, incluida la aplicación de diversos compuestos de hierro al suelo (como quelatos, sales inorgánicas o complejos orgánicos, subproductos industriales enriquecidos con hierro, etc.), tratamientos y aplicaciones foliares de inyección en troncos de árboles (Iglesias et al., 1998). Estos tratamientos son compuestos de Fe que son relativamente económicos pero con una efectividad limitada (sulfato ferroso) o compuestos de Fe altamente efectivos (quelatos) que también son muy caros (Rosado et al., 2000). Además, se eliminan fácilmente, por lo tanto, es necesario aplicarlos una o dos veces al año (Iglesias et al., 1998) y no se degradan fácilmente y son tóxicos para algunos microorganismos (Rombolà et al., 2003).

35

40

La vivianita,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , es un mineral azul verdoso que contiene el 33,42 % de Fe, el 12,36 % de P y el 28,7 % de  $\text{H}_2\text{O}$ . Aparece naturalmente en sedimentos en el fondo de algunos lagos bajo ciertas condiciones de potencial redox, interfaces sedimento-agua y sedimento-sedimento, pH, disponibilidad de elementos como Fe, S, P, Ca, Mn, Mg, materiales orgánicos contenidos y velocidad de sedimentación (Sapota et al., 2006). Los ambientes reductores o las condiciones anaeróbicas también favorecen la precipitación de la vivianita (Al-Borno y Tomson, 1994). Aunque tiene baja solubilidad al pH de los suelos calcáreos, la vivianita libera Fe, que evoluciona a compuestos amorfos (ferrihidrita o lepidocrita con baja cristalinidad), que constituyen la principal fuente de Fe para las plantas cultivadas en suelos calcáreos (Rosado et al., 2000). Se ha visto en la técnica anterior que la vivianita, ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), aplicada a suelos calcáreos con  $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  de suelo, es capaz de prevenir la clorosis de hierro en altramuces y garbanzos cultivados en macetas bajo condiciones controladas (Eynard et al., 1992), en perales cultivados en el campo haciendo uso de prácticas agrícolas tradicionales (Iglesias et al., 1998) y en olivares durante al menos 3 años (Rosado et al., 2002).

45

50

55

También se puede obtener un compuesto con una composición similar a la vivianita en Fe y P a partir de sulfato ferroso mezclado con fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio o ácido fosfórico:

- Al disolver fosfato de diamonio con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  para obtener vivianita en suspensión para olivos (Rosado et al., 2002) y perales (Iglesias et al., 1998)
- Al mezclar  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  con ácido fosfórico para los olivos (Rosado et al., 2002)
- Al disolver fosfato monoamónico con  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Rombolà et al., 2003) para el kiwi.

60

65

En la patente española ES 2 320 841, en nombre de la Universidad de Sevilla, también se describe un método para

5 corregir la clorosis de hierro en plantas a base de ácido fosfórico enriquecido con Fe. Esto consiste en aplicar una solución de ácido fosfórico enriquecida con Fe, a partir de sulfato ferroso comercial, mediante fertirrigación (agua de riego más fertilizantes). Sin embargo, en este método no se obtiene el compuesto de hierro y fósforo similar a la vivianita, ya que la solución se mantiene a un pH ácido, preferiblemente inferior a 2, para que el Fe y otros elementos no precipiten y dañen las instalaciones de riego.

Estos procedimientos generalmente se han llevado a cabo a nivel de pruebas de laboratorio, utilizando reactivos puros para confirmar la efectividad del producto como corrector de la clorosis de hierro en el campo.

10 También, la patente ES 2 035 766 desvela un método para corregir la clorosis de hierro en las plantas mezclando el suelo con fosfato ferroso parcialmente oxidado en una cierta proporción.

15 El documento WO 2009/030796 A2 desvela el uso de compost a partir de residuos agroindustriales para el control de la deficiencia de Fe (II) en las plantas mediante la aplicación al suelo de una mezcla de compost y una sal de Fe (II).

La patente FR 2 734 562 desvela un fertilizante fosfatado que contiene azufre y oligoelementos para su uso en agricultura e industria, útil para prevenir la clorosis de hierro.

20 Sin embargo, los autores ahora han descubierto que si, en lugar de usar reactivos puros, se usan materiales de desecho o subproductos con fósforo, como aguas residuales de la fabricación de fertilizantes, con ácido fosfórico añadido si es necesario, como fuente de fósforo, y subproductos o desechos con hierro en forma reducida ( $Fe^{2+}$ ), especialmente sulfatos de hierro industriales con diferentes contenidos de hierro, como los sulfatos de hierro generados en la producción de dióxido de titanio, como fuentes de hierro, se obtiene un compuesto de hierro y fósforo con una composición similar a la vivianita (en adelante denominada también "compuesto de fosfato ferroso") con ventajas técnicas inesperadas:

- 25 - Por un lado, al usar el método de la invención, a pesar de comenzar con materias primas con un cociente Fe/P más bajo, se obtiene más compuesto de fosfato ferroso que al usar los métodos de la técnica anterior, de ahí que el método de la invención, en general, produce más gramos de compuesto de sulfato ferroso por gramo de Fe y P.
- 30 - Por otro lado, el compuesto de sulfato ferroso producido de acuerdo con el método de la invención tiene una resistencia notable al secado, ya que se secó a 100 °C durante 18 horas sin cambios significativos, mientras que la vivianita pura se oxida rápidamente en 45 minutos a 100 °C.
- 35

40 Por otro lado, en las publicaciones de patente, por ejemplo los documentos CA 2.252.656 y US 5.997.747, se pueden encontrar que los métodos para el tratamiento de aguas residuales reducen su contenido de fósforo. Sin embargo, los métodos logran este objetivo agregando compuestos de Fe (III) a las aguas residuales y manteniendo condiciones anaeróbicas y/o usando agentes reductores, métodos que en algunos casos también requieren el uso de reactores anaeróbicos con largos tiempos de residencia.

45 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un método para producir un compuesto de fosfato ferroso con una composición similar a la vivianita, que es útil como fertilizante y para corregir la clorosis de hierro en las plantas, a partir de aguas residuales (explotación de residuos), que supera las desventajas de la técnica anterior.

### Descripción detallada de la invención

50 En consecuencia, un primer aspecto de la invención está dirigido a un método para obtener un producto que comprende fosfato ferroso y fosfatos de amonio, potasio o sodio, que es útil como fertilizante y en la corrección de la clorosis de hierro en plantas, a partir de materiales de desecho o subproductos que contienen ácido fosfórico y/o fosfatos y productos industriales que contienen Fe (II), que comprenden las etapas de:

- 55 a. proporcionar materiales de desecho o subproductos que contengan ácido fosfórico y/o fosfatos y, cuando sea necesario, ajustar su contenido de P con ácido fosfórico al 0,01-23 % de P (p/p);
- b. mezclar el material de desecho de la etapa a) con subproductos industriales que contienen Fe (II) con una concentración de Fe en el intervalo del 0,5 al 27,5 % de Fe (p/p);
- 60 c. ajustar el pH de la solución o suspensión resultante a un valor entre 6,5 y 7,5 con una mezcla que comprende al menos uno de  $NH_4OH$ , NaOK y KOH, precipitando así el producto que comprende fosfato ferroso y fosfatos de amonio, potasio o sodio; y
- 65 d. separar y secar el precipitado obtenido.

Como fuente de fósforo, el agua residual ácida se usa con preferencia en la fabricación de fertilizantes de ácido

fosfórico y fosfato, enriquecidos en P, si es necesario a una concentración entre el 0,01 y el 23 % de P (p/p) o más preferiblemente entre el 0,50 y el 12 % de P (p/p) e incluso más preferiblemente entre el 0,65 y el 6,55 % de P (p/p).

Como fuente de hierro, las materias primas, subproductos o desechos se usan con hierro en forma reducida ( $Fe^{2+}$ ), especialmente sulfatos de hierro industriales con diferentes contenidos de hierro, como corriente residual en algunos casos, como los sulfatos de hierro generados en la producción de dióxido de titanio. Estas fuentes tienen un contenido de Fe entre el 0,5 y el 27,5 % (p/p), preferiblemente entre el 2 y el 20 % (p/p) de Fe y lo más preferiblemente entre el 12 y el 20 % (p/p) de Fe. En consecuencia, de acuerdo con el método de la invención, estas materias primas se mezclan preferiblemente en una proporción de 0,10 ml a 368,45 ml de agua residual fosfatada por gramo de Fe, o más preferiblemente en una proporción de 1,10 ml a 72,41 ml de agua residual fosfatada por gramo de Fe e incluso más preferiblemente en una proporción de 5,34 ml a 58,50 ml de agua residual fosfatada por gramo de Fe. La suspensión formada se neutraliza utilizando un hidróxido básico, preferiblemente amoniacal, ya sea en solución amoniacal o gas amoniacal, o con otros hidróxidos básicos tales como NaOH o KOH, de modo que el pH final de la solución esté preferiblemente entre 6,5 y 7,5 y más preferiblemente alrededor de 7,0, con el que precipita el compuesto de fosfato ferroso. Finalmente, este precipitado se separa y se seca utilizando los medios habituales conocidos por el experto en la materia.

En general, a lo largo de esta memoria descriptiva, por los términos solución o producto de desecho, subproducto o desecho, se entenderá cualquier material resultante de un proceso de producción.

El presente método constituye un método simple, eficaz y de bajo coste de fabricación industrial de este producto, que da como resultado un compuesto con características técnicas mejoradas y, al mismo tiempo, con un coste de fabricación más bajo que el de la técnica anterior. Además, el compuesto de fosfato ferroso obtenido de acuerdo con la invención tiene, además de Fe, una alta concentración de fósforo, y también puede contener otros nutrientes principales (por ejemplo, N, K, Na), nutrientes secundarios (S, Mg, etc.) y micronutrientes (Mo, Mn, Zn, etc.) necesarios para la planta, que constituyen una fuente de nutrientes de liberación lenta, dada la baja solubilidad del fosfato ferroso en agua.

Los datos sobre el método de la invención, así como los compuestos de hierro y fósforo obtenidos al usarlo, se compararon con la técnica anterior, señalando que el método de la invención exhibe una relación de Fe/P más baja y unas relaciones de PFe (compuesto de hierro y fósforo)/Fe y PFe/P más altas de acuerdo con la tabla a continuación:

Referencias bibliográficas	g de Fe/g de P	g de PFe/g de P	g de PFe/g de Fe
Rosado 2002; Roldán 2002; Del Campillo, 2000	3,00-3,91	6,11-9,94	1,56-3,32
Invención	2,63-2,86	10,01-17,38	3,45-6,56

En otras palabras, se muestra que, incluso con una relación de Fe/P más baja, el método de la invención produce más compuesto de fosfato ferroso por unidad de P y Fe que los de la técnica anterior. Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que, en el método de la invención, en base a las aguas residuales, que naturalmente tienen una composición variable y una pureza más baja, y los desechos de sulfatos ferrosos que también tienen una composición variable y una pureza más baja, en la precipitación del compuesto de fosfato ferroso se produce una mezcla de vivianita más varios tipos de fosfatos como de amonio/potasio/sodio. Esto puede explicar el pequeño porcentaje de contenido de P soluble contenido por el compuesto de fosfato ferroso obtenido de acuerdo con la invención, mientras que aquellos en publicaciones anteriores no parecen tener este P soluble. En otras palabras, en publicaciones sobre la técnica anterior, se obtiene un compuesto que es similar a una vivianita más o menos altamente pura. Mientras tanto, se obtienen dos fases utilizando el procedimiento de la invención. La mayoría está compuesta de un compuesto de fosfato ferroso similar a la vivianita, y la minoría está compuesta, se cree, de fosfatos de amonio, potasio y sodio solubles, así como microelementos, produciendo una mayor cantidad de producto en general, es decir, más gramos de compuesto de fosfato ferroso por gramo de Fe o P.

Por otro lado, los autores también han confirmado que los compuestos de fosfato ferroso sintetizados según el método de la invención son capaces de resistir el secado a 100 °C durante 18 horas sin alteraciones significativas, aunque se sabe que en la vivianita pura, el Fe se oxida rápidamente después de 45 minutos a 100 °C. Se cree que la razón de este comportamiento se debe a la influencia de otros cationes susceptibles a oxidarse que están presentes en porcentajes o ppm (de las materias primas), el método de secado y la superficie expuesta durante ello. Por lo tanto, cuando el compuesto de fosfato ferroso de la invención se seca, solo una pequeña porción del Fe se oxida (aproximadamente el 25-35 % del Fe total se oxida) y el resto permanece estable. Por el contrario, en el caso de publicaciones sobre el estado de la técnica, la mayoría del  $Fe^{2+}$  ha cedido sus electrones y se ha oxidado a  $Fe^{3+}$ , dando lugar a fosfato férrico.

#### Breve descripción de las figuras

Figura 1. Muestra una comparación del difractograma de la vivianita (difractograma inferior) con el de un fosfato ferroso sintetizado a partir de aguas residuales fosfatadas y reactivo de laboratorio de sulfato ferroso

(difractograma superior).

Figura 2. Muestra una comparación del difractograma de la vivianita (difractograma inferior) con el de un fosfato ferroso sintetizado a partir de aguas residuales fosfatadas y sulfato ferroso residual con un 18 % de Fe (difractograma superior).

Figura 3. Muestra una comparación del difractograma de la vivianita (difractograma inferior) con el de un fosfato ferroso sintetizado a partir de aguas residuales fosfatadas y sulfato ferroso con un 15 % de Fe (difractograma superior).

Figura 4. Muestra una comparación del difractograma de la vivianita (difractograma inferior) con el de un fosfato ferroso sintetizado a partir de aguas residuales fosfatadas y monohidrato de sulfato ferroso residual (difractograma superior).

Las similitudes se pueden ver claramente en todas estas figuras entre los difractogramas producidos por la vivianita y los diferentes compuestos de sulfato ferroso obtenidos a partir de aguas residuales fosfatadas y sulfato ferroso con diferentes contenidos de Fe según la invención.

### Ejemplos de realizaciones de la invención

A continuación se muestran algunos ejemplos de síntesis de fosfato ferroso, según la fuente de hierro utilizada en el proceso:

#### 1. Ejemplo de síntesis de fosfato ferroso con agua residual fosfatada y reactivo de laboratorio de sulfato ferroso

Se llevaron a cabo tres experimentos con cuatro repeticiones en las que el compuesto de sulfato ferroso se obtuvo del agua residual como fuente de fósforo con un contenido de fósforo del 1,09 % de P y heptahidrato de sulfato de hierro, reactivo de laboratorio (20,08 % de Fe). Se mezcló un litro de esta agua residual que contenía aproximadamente 10,91 g de P con 149,84 g de heptahidrato de sulfato ferroso que contenía 29,97 g de Fe en un vaso de precipitados de 2 litros y se agitó hasta que se disolvió. Por lo tanto, la relación de Fe/P era de 2,747. El pH se elevó entonces a 6,5-7,5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  para precipitar el fosfato ferroso y la suspensión se filtró.

La tabla 1 muestra las composiciones medias de los 3 experimentos realizados:

Tabla 1. Composiciones de los fosfatos ferrosos obtenidos según el procedimiento descrito sobre material seco.

	$\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NaOH}$	$\text{KOH}$
% de P	10,21	9,82	9,88
% de Fe total	30,90	31,72	31,23
% de $\text{Fe}^{2+}$	21,44	19,62	19,29
% de $\text{Fe}^{3+}$	9,46	12,10	11,94
% de N	2,30	0,058	0,062
% de K	1,70	1,85	13,19
% de Na	0,69	3,53	0,52

Se muestra que el compuesto de fosfato ferroso resultante tiene una composición similar a la del mineral vivianita (12,36 % de P y 33,5 % de Fe total). En el caso de estos fosfatos ferrosos sintetizados, al elevar el pH con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , se enriquecieron con N, Na o K y otros micronutrientes al mismo tiempo, constituyendo una fuente de estos elementos para la nutrición de las plantas.

Además, al igual que con la vivianita, los fosfatos ferrosos eran de color azul, lo que indica la presencia de cationes  $\text{Fe}^{2+}$  en su estructura mineral, como se confirma en el difractograma que se muestra en la Figura 1.

#### 2. Ejemplo de síntesis de fosfato ferroso con aguas residuales fosfatadas y sulfato ferroso industrial

Como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo nueve experimentos con cuatro repeticiones en las que se sintetizó fosfato ferroso a partir de aguas residuales como fuente de fósforo y residuos industriales de sulfatos de hierro.

##### 2.1. Fosfato ferroso obtenido con sulfato de hierro heptahidratado con el 18 % de Fe

En un vaso de precipitados de 500 ml, se mezclaron 250 ml de agua residual fosfatada que contenía 2,07 g de P con 31,28 g de sulfato ferroso (5,63 g de Fe) y se agitó hasta que se disolvió. Por lo tanto, la relación de Fe/P era de 2,719. La solución se neutralizó entonces con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  a un pH de 6,5-7,5 de modo que el compuesto de sulfato ferroso precipitó y la suspensión se filtró.

La Tabla 2 muestra las composiciones medias de los experimentos realizados:

Tabla 2. Composiciones de los fosfatos ferrosos obtenidos con residuos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (18 % de Fe) según el procedimiento descrito sobre material seco

	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>NaOH</b>	<b>KOH</b>
% de P	9,72	9,72	10,08
% de Fe total	23,25	24,23	27,70
% de Fe <sup>2+</sup>	14,35	18,02	16,56
% de Fe <sup>3+</sup>	8,90	6,21	11,14
% de N	3,30	0,17	0,10
% de K	0,29	0,05	6,60
% de Na	0,46	3,73	0,47

2.2. Fosfato ferroso obtenido con sulfato de hierro heptahidratado con el 15 % de Fe

En un vaso de precipitados de 500 ml, se mezclaron 250 ml de agua residual con un contenido de fósforo de 2,31 g de P con 41,88 g de heptahidrato de sulfato ferroso con el 15 % de Fe (6,28 g de Fe) y se agitó hasta que se disolvió. La Fe/P era, por lo tanto, de 2,719. A continuación se neutralizó a un pH de 6,5-7,5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  para precipitar el fosfato ferroso y la suspensión se filtró.

La Tabla 3 muestra las composiciones medias de los experimentos realizados:

Tabla 3. Composiciones de los fosfatos ferrosos obtenidos con residuos de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (15 % de Fe) según el procedimiento descrito sobre material seco

	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>NaOH</b>	<b>KOH</b>
% de P	8,88	8,08	8,08
% de Fe total	23,72	24,65	21,74
% de Fe <sup>2+</sup>	13,77	12,50	12,08
% de Fe <sup>3+</sup>	9,95	12,15	9,66
% de N	2,09	0,10	0,12
% de K	0,47	0,28	4,62
% de Na	0,41	2,79	0,80

2.3. Fosfato ferroso obtenido con sulfato de hierro monohidratado con el 16 % de Fe

En un vaso de precipitados de 1 litro, se mezclaron 500 ml de agua residual con un contenido de fósforo de 3,93 g de P con 65,04 g de sulfato ferroso monohidratado con el 16 % de Fe (10,41 g de Fe) y se agitó hasta que se disolvió. Por lo tanto, la relación de Fe/P era de 2,647. El pH se elevó entonces a 6,5-7,5 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ , de modo que el fosfato ferroso precipitó y la suspensión se filtró.

La Tabla 4 muestra las composiciones medias de los experimentos realizados:

Tabla 4. Composiciones de los fosfatos ferrosos obtenidos con residuos de  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (16 % de Fe) según el procedimiento descrito en material seco

	<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>NaOH</b>	<b>KOH</b>
% de P	8,58	7,18	10,01
% de Fe total	25,63	25,15	27,49
% de Fe <sup>2+</sup>	18,00	12,59	19,31
% de Fe <sup>3+</sup>	12,63	12,56	8,18
% de N	2,12	0,09	0,05
% de K	0,12	0,10	7,60
% de Na	2,63	6,17	2,41

El producto obtenido en estos casos tenía un contenido de Fe y P más bajo que el presentado en la Tabla 1. La diferencia radica en la fuente de Fe. Los ensayos resumidos en la Tabla 1 se llevaron a cabo con reactivos de laboratorio de sulfato ferroso, mientras que los ensayos en las Tablas 2, 3 y 4 se llevaron a cabo con sulfatos ferrosos que provienen de industrias y se consideran desechos de las mismas, por lo tanto contienen un cierto nivel de impurezas que reducen el total de nutrientes y promueven la aparición de otros compuestos sólidos, generando otros pequeños picos en los difractogramas (Figuras 2-4).

El contenido total de Fe de los productos sintetizados a bajo coste varía entre el 21,74 y el 27,70 %.

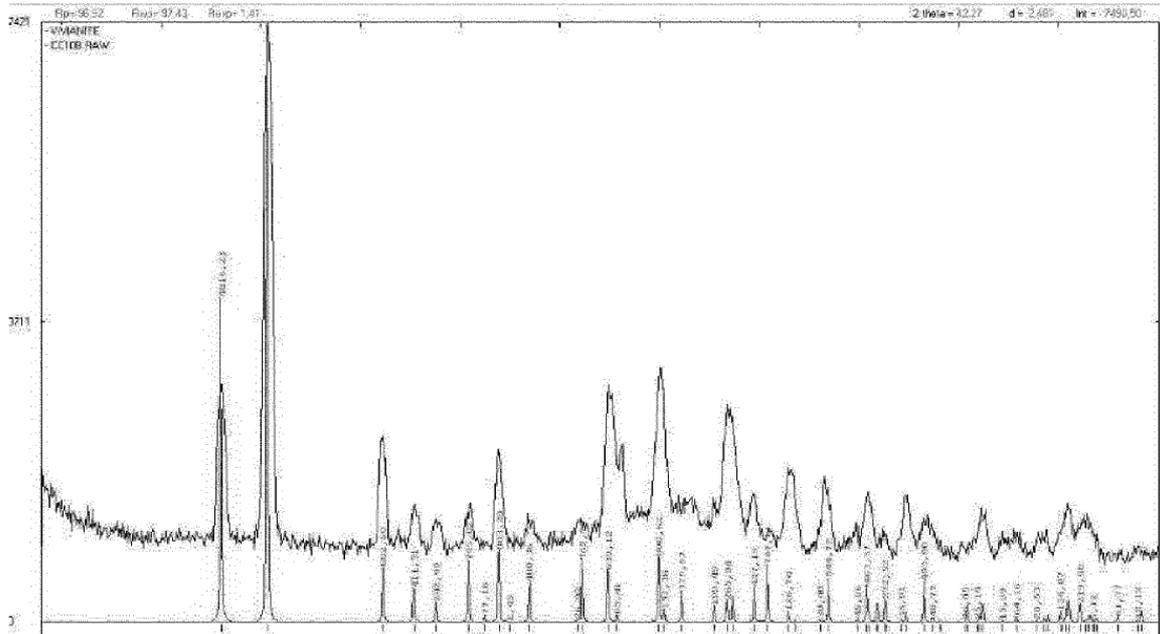
**Referencias bibliográficas:**

Al-Borno, A., Tomson, M.B. (1994). The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 58. No 24. Páginas 5373 - 5378.

- De Santiago, A., Delgado, A. (2007). Effects of humic substances on iron nutrition of lupin. *Biology and Fertility of Soils* (2007) 43:829 - 836
- 5 Del Campillo, M.C., Barrón, V. y Torrent, J. (2000). Clorosis férrica del olivo y técnicas de corrección más adecuadas. *Vida rural Mayo 2000*. Páginas 54-60
- Del Campillo, M.C., Torrent, J. (2005). El contenido de Fe en suelo es el mejor indicador del riesgo de clorosis férrica, I Jornadas del Grupo de Fertilización de la SECH, Moncada (Valencia)
- 10 Eynard, A., del Campillo, C., Barrón, V., Torrent, J. (1992). Use of vivianite ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) to prevent iron chlorosis in calcareous soils. *Fertilizer Research* 31: 61-67
- Iglesias, I., Dalmau, R., Marcé, X., del Campillo, C., Barrón, V., Torrent, J. (1998). Diversos fosfatos de hierro presentan eficacia prolongada en la prevención de la clorosis férrica en peral (cv. Blanquilla). *Nutri-fitos*, Páginas 76 - 87
- 15 Pastor, M., Castro, J., hidalgo, J., Camacho, L., F., del Campillo, C. (2000). Corrección de la clorosis férrica en olivar mediante la utilización de quelatos Fe-EDDHA en fertirrigación, *Edafología*, Volume 7-2. Páginas 197-204
- 20 Rombolà, A.D., Toselli, M., Carpintero, J., Ammari, T., Quartieri, M., Torrent, J., Mainintervaloni, B. (2003). Prevention of iron-deficiency induced chlorosis in kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) through soil application of synthetic vivianite in a calcareous soil. *Journal of Plant Nutrition*. Vol. 26, Nos. 10 & 11, pp. 2031-2041
- Roldan, R., Barrón, V., Torrent, J. (2002). Experimental alteration of vivianite to lepidocrocite in a calcareous medium. *Clay minerals* 37: 709-718
- 25 Rosado, R., del Campillo, M.C., Barrón, V. y Torrent, J. (2000). Inyección de vivianita al suelo para corregir la clorosis férrica en olivo. *Edafología*. Volumen 7-2. Páginas 57-66
- 30 Rosado, R., del Campillo, M.C., Barrón, V. y Torrent, J. (2002). Long-term effectiveness of vivianite in reducing iron chlorosis in olive trees. *Plant and soil* 241: 139-144
- Sapota, T., Aldahan, A., Al-Aasm, I.S. (2006). Sedimentary facies and climate control on formation of vivianite and siderite microconcretions in sediments of Lake Baikal, Siberia. *Journal Paleolimnology* 36: 245 - 257

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para obtener un producto que comprende fosfato ferroso y fosfatos de amonio, potasio o sodio, que es útil como fertilizante y en la corrección de la clorosis de hierro en plantas, a partir de materiales de desecho o subproductos que contienen ácido fosfórico y/o fosfatos y productos industriales que contiene Fe (II), que comprende las etapas de:
  - a. proporcionar materiales de desecho o subproductos que contengan ácido fosfórico y/o fosfatos y, cuando sea necesario, ajustar su contenido de P con ácido fosfórico al 0,01-23 % de P (p/p);
  - b. mezclar el material de la etapa a) con subproductos industriales que contienen Fe (II) con una concentración de Fe en el intervalo del 0,5 al 27,5 % de Fe (p/p);
  - c. ajustar el pH de la solución o suspensión resultante a un valor entre 6,5 y 7,5 con una mezcla que comprende al menos uno de NH<sub>4</sub>OH, NaOH y KOH, precipitando así el producto que comprende fosfato ferroso y fosfatos de amonio, potasio y sodio; y
  - d. separar y secar el precipitado obtenido.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa a), el contenido de P se ajusta con ácido fosfórico, si es necesario, a un valor en el intervalo del 0,5 % al 12 % de P (p/p).
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que, en la etapa a), el contenido de P se ajusta con ácido fosfórico, si es necesario, a un valor en el intervalo del 0,65 %-6,55 % de P (p/p).
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material en la etapa a) es una solución o suspensión que, en la etapa b), se mezcla en una proporción de 0,1 ml a 368,45 ml de solución o suspensión por gramo de Fe contenido en los subproductos industriales que contienen Fe (II).
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material en la etapa a) es una solución o suspensión que, en la etapa b), se mezcla en una proporción de 1,1 ml a 72,41 ml de solución o suspensión por gramo de Fe contenido en los subproductos industriales que contienen Fe (II).
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material en la etapa a) es una solución o suspensión que, en la etapa b), se mezcla en una proporción de 5,34 ml a 58,50 ml de solución o suspensión por gramo de Fe contenido en los subproductos industriales que contienen Fe (II).
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa c), el pH se ajusta a un valor de alrededor de 7,0.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa d), el secado se lleva a cabo a una temperatura de hasta 100 °C durante 18 horas.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los materiales de desecho o subproductos que contienen ácido fosfórico y/o fosfatos son aguas residuales ácidas u otras corrientes o subproductos sólidos o semisólidos de la fabricación de fertilizantes de ácido fosfórico o fosfato.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los subproductos industriales que contienen Fe (II) son materiales de desecho o corrientes en forma líquida, sólida o semisólida que contienen sulfatos ferrosos u otras sales de principalmente Fe (II).
11. El uso de un producto obtenido de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 como fertilizante vegetal.
12. El uso de un producto obtenido de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 en el tratamiento preventivo o correctivo para la clorosis de hierro en plantas.



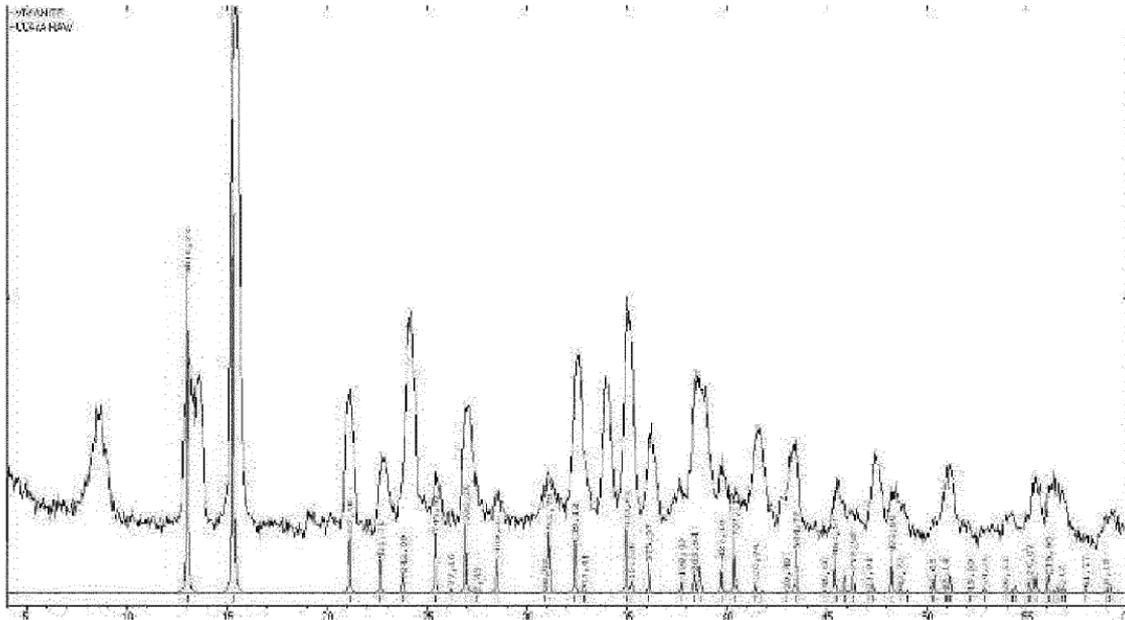


Fig. 3

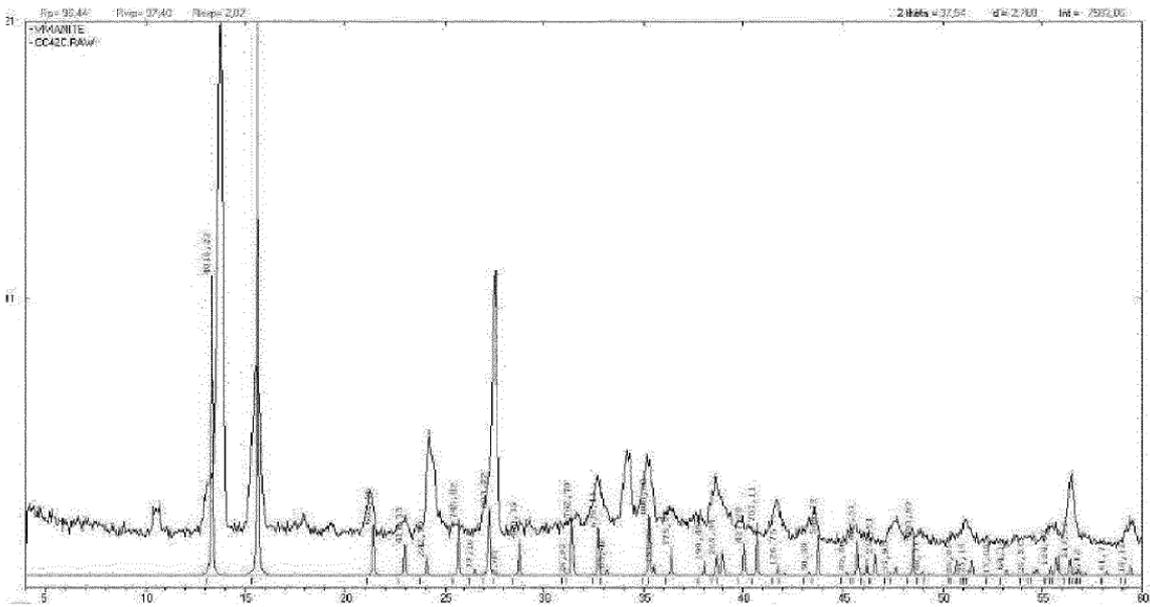


Fig. 4