



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 796 074

51 Int. Cl.:

C05B 19/00 (2006.01) A01C 21/00 (2006.01) C05B 1/02 (2006.01) C05B 7/00 (2006.01) C05B 9/00 C05G 5/00 (2010.01) C05G 3/00 C05B 1/04 (2006.01) C05B 3/00 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 13.06.2014 PCT/CA2014/050558

(87) Fecha y número de publicación internacional: 18.12.2014 WO14198000

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.06.2014 E 14811297 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.03.2020 EP 3008034

(54) Título: Composición de fertilizantes de liberación lenta y rápida y procedimientos para hacerlos

(30) Prioridad:

14.06.2013 US 201361835476 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 25.11.2020

(73) Titular/es:

OSTARA NUTRIENT RECOVERY TECHNOLOGIES INC. (100.0%) 690-1199 West Pender Street Vancouver, British Columbia V6E 2R1, CA

(72) Inventor/es:

CLARK, DONALD R.; FROEHLICH, DAN MICHAEL Y BRITTON, AHREN THOMAS

(74) Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

DESCRIPCIÓN

Composición de fertilizantes de liberación lenta y rápida y procedimientos para hacerlos

5 Campo técnico

[0001] La invención se refiere a fertilizantes granulares para plantas. Algunas realizaciones de la invención proporcionan fertilizantes granulares que proporcionan tanto una liberación lenta como rápida de nutrientes. Algunas realizaciones de la invención proporcionan procedimientos para fabricar partículas de fertilizante.

Antecedentes

El crecimiento y la salud de las plantas depende de una variedad de nutrientes. Tres nutrientes en [0002] particular son componentes comunes del fertilizante: nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K). Los fertilizantes pueden 15 contener adicionalmente otros materiales activos que incluyen macronutrientes, como magnesio (Mg), calcio (Ca), azufre (S), micronutrientes, como boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), zinc (Zn) y níquel (Ni), pesticidas, herbicidas, etc.

Un problema con muchas composiciones de fertilizantes es la falta de disponibilidad constante y 20 simultánea para las plantas de las fuentes de nutrientes componentes en el fertilizante. Habitualmente, los componentes hidrosolubles penetran rápidamente en el suelo y pueden perderse por lixiviación, escorrentía o unión química con minerales del suelo. Los componentes no hidrosolubles pueden liberarse en escalas de tiempo más largas.

25 [0004] La disponibilidad y retención de los nutrientes y otros materiales activos dentro del fertilizante también se verán influenciados por otros factores. Por ejemplo, el nivel de pH de la dureza del agua y del suelo afecta a la biodisponibilidad del fósforo, porque el fósforo forma precipitados insolubles cuando es secuestrado por calcio en suelos alcalinos y aluminio o hierro en suelos ácidos. El riego con agua dura es otro factor que puede limitar la efectividad de los fertilizantes para suministrar fósforo, ya que el agua dura tiene un alto contenido de calcio. Un 30 fertilizante que libera fósforo a una velocidad menor (un fertilizante de liberación lenta) puede proporcionar a las plantas una mejor oportunidad para absorber este nutriente. La absorción mejorada de nutrientes aumenta la eficiencia del uso de nutrientes y disminuye la cantidad de fertilizante necesaria para el crecimiento óptimo de la planta durante una estación de crecimiento. Además, al disminuir la cantidad de fertilizante utilizado y aumentar la eficiencia de la absorción de nutrientes, se puede utilizar menos fertilizante y esto puede reducir el impacto en el medio ambiente.

35

60

65

de fertilizantes.

Varios fertilizantes de liberación controlada o lenta se describen en la literatura. Estas incluyen: Agrotain™, Environmentally Smart Nitrogen (ESN™), Osmocote™, Nutricote™, y Polyon™.

Otro problema importante es el coste de los fertilizantes. Sería deseable producir un fertilizante a partir 40 de materias primas de bajo coste. La estruvita es un material que se puede obtener como subproducto de los procedimientos de tratamiento de aguas residuales. La recolección de estruvita a partir de aguas residuales se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 7622047 y 8444861. La estruvita tiene la fórmula MgNH4PO416H2O y también se conoce como fosfato de magnesio y amonio. Debido a su baja hidrosolubilidad, la naturaleza de liberación lenta de la estruvita puede proporcionar una fuente constante de fósforo durante una estación 45 de crecimiento. La liberación lenta de fósforo también minimiza el secuestro de fósforo por los cationes transportados al suelo, ya que el fósforo solo estará disponible por disolución cuando haya raíces de plantas presentes para absorber el fósforo; así, al reducir el tiempo que el fósforo está presente en el suelo, se reduce la cantidad de secuestro por los cationes transportados por el suelo. Además, la presencia de magnesio dentro de la estruvita alivia las preocupaciones sobre la absorción ineficaz de fósforo por las plantas cultivadas en suelos alcalinos o regadas con agua dura. Por lo 50 tanto, la estruvita es una fuente abundante y renovable de fósforo no hidrosoluble que puede usarse en la producción

[0007] Las publicaciones de patentes relacionadas con fertilizantes incluyen:

- US20060230798 describe un material fertilizante que comprende un fertilizante de fosfato y un aglutinante de 55 fosfato de un residuo de refinería de bauxita conocido como lodo rojo.
 - US20130104612 describe un compuesto fertilizante de fosfato preparado a partir de una fuente insoluble de fósforo y preferiblemente rocas de fosfato en presencia de compuestos que forman complejos extraídos de la materia orgánica, y en particular la presencia de sustancias húmicas para producir complejos de fosfato
 - US 8262765 describe procedimientos para producir un fertilizante de liberación controlada que incluye la formación intencional de fosfato de magnesio y amonio en licores de subproductos de fermentación de aminoácidos.
 - US20100326151 describe un producto fertilizante aglomerado que comprende nutrientes y sólidos inertes derivados de un material fuente, como estiércol o efluente.

- US20110314882 describe una composición de fertilizante en forma de gránulos o microesferas que comprende un fertilizante orgánico mezclado con un polímero absorbente de agua.
- WO2012020427 describe un fertilizante que comprende una composición de polifosfato soluble en ácido diluido, no hidrosoluble.
- WO2012053907 describe una composición fertilizante de velocidad de liberación mixta que comprende un fosfato acidulado junto con una fuente de cobalto de liberación lenta y cobalto de liberación rápida.
 - US-A-2011230353 describe un procedimiento para producir un fertilizante que comprende mezclar estruvita con material que contiene fósforo hidrosoluble; granular la mezcla en gránulos; y seleccionar los gránulos según el tamaño.

[0008] Existe la necesidad de fertilizantes que puedan suministrar a las plantas nutrientes, especialmente fósforo, tanto de forma inmediata como continua.

Resumen

15

5

10

[0009] La presente invención se refiere a un fertilizante que comprende una pluralidad de fuentes de nutrientes en gránulos que son macroscópicamente homogéneos. El fertilizante comprende gránulos compuestos por pequeñas partículas de estruvita entremezcladas con pequeñas partículas de un material que contiene fósforo de liberación rápida. Las partículas pueden mantenerse juntas en los gránulos con o sin un material aglutinante por separado.

20

- [0010] El primer aspecto de la presente invención proporciona un fertilizante granular, según la reivindicación 1, que comprende gránulos que tienen un tamaño de al menos número guía de tamaño (NGT) 100, comprendiendo los gránulos partículas de estruvita que tienen tamaños de NGT 10 o menos y partículas de un material que contiene fósforo hidrosoluble que tiene tamaños de NGT 10 o menos; donde las partículas de estruvita contienen una proporción de entre el 6 % y el 18 % de fosfato total en los gránulos; y las partículas de estruvita se distribuyen uniformemente en los gránulos; y el material que contiene fósforo hidrosoluble es un material que, cuando se disuelve en agua, libera fósforo en una forma que las plantas pueden absorber; y el material que contiene fósforo hidrosoluble comprende un material seleccionado del grupo que consiste en uno o más de entre: ácido fosfórico; superfosfato simple; superfosfato doble; superfosfato triple; fosfato monoamónico; fosfato diamónico; y fosfato dicálcico; y los gránulos consisten esencialmente en 5 % 50 % en peso de estruvita y 95 % 50 % en peso del material que contiene fósforo hidrosoluble.
- [0011] En algunas realizaciones, el material que contiene fósforo hidrosoluble es ácido en disolución acuosa. Por ejemplo, una disolución saturada del material que contiene fósforo hidrosoluble puede tener un pH de 5,5 o menos. En la presente invención, el material que contiene fósforo hidrosoluble comprende un material seleccionado de entre 35 el grupo que consiste en superfosfato simple, superfosfato triple, fosfato monoamónico y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, los gránulos de fertilizante consisten esencialmente en estruvita y el material que contiene fósforo hidrosoluble. En algunas realizaciones, las partículas de estruvita se distribuyen uniformemente en los gránulos dentro del ± 7 %.
- 40 **[0012]** En algunas realizaciones, las partículas de estruvita y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble están expuestas en las superficies externas de los gránulos. Las partículas de estruvita y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble pueden distribuirse uniformemente en las superficies externas de los gránulos.
- 45 **[0013]** En algunas realizaciones, los gránulos tienen un contenido de estruvita en el intervalo de entre el 12 y el 28 % en peso. En algunas realizaciones, sustancialmente todo el fosfato en los gránulos está en forma de estruvita o material que contiene fósforo hidrosoluble. En algunas realizaciones, el material que contiene fósforo hidrosoluble es fosfato monoamónico.
- 50 **[0014]** El fertilizante según este aspecto puede comprender opcionalmente un aglutinante que puede comprender, por ejemplo, fosfato monoamónico, lignosulfonatos de calcio, almidón o melaza.
 - **[0015]** Una realización de ejemplo proporciona un fertilizante que comprende gránulos que consisten esencialmente en estruvita y fosfato monoamónico.

[0016] El segundo aspecto de la invención proporciona el uso, según la reivindicación 8, del fertilizante como se describe en la presente invención para el cultivo de plantas de tubérculos. Por ejemplo, el uso de un fertilizante para el cultivo de plantas de tubérculos como las patatas o plantas de hojas como la lechuga.

60 **[0017]** En algunas realizaciones, el fertilizante granular que tiene gránulos comprende una mezcla de estruvita y un material que contiene fósforo de liberación relativamente rápida que se distribuye homogéneamente dentro de los gránulos. La fracción que no es de estruvita de los gránulos puede comprender fuentes hidrosolubles de fósforo derivado, por ejemplo, de ácido fosfórico; superfosfato simple (SSP); superfosfato doble (DSP); superfosfato triple (TSP - Ca(H₂PO₄)₂^H₂O); fosfato monoamónico (MAP); fosfato diamónico (DAP); o fosfato dicálcico. Dichos fertilizantes pueden incluir opcionalmente otros nutrientes tales como fuentes adicionales de nitrógeno, potasio, azufre

o cualquier otro nutriente o micronutriente útil para el crecimiento o la salud de las plantas y/u otros materiales activos como pesticidas, herbicidas selectivos y similares.

- [0018] Los gránulos de fertilizante según distintas realizaciones pueden comprender proporciones variadas de fósforo de liberación lenta y rápida. Las realizaciones que tienen distintas proporciones de fósforo de liberación lenta y rápida se pueden usar en distintas aplicaciones basadas en la demanda de fósforo de las plantas seleccionadas. Algunas realizaciones preferidas comprenden estruvita en el intervalo comprendido entre un 12 % en peso y un 28 % en peso.
- 10 [0019] El tercer aspecto de la invención proporciona un procedimiento, según la reivindicación 9, para fabricar los fertilizantes granulares como se describe en la presente invención. El procedimiento comprende mezclar estruvita que tiene un tamaño de NGT 10 o menos con material que contiene fósforo hidrosoluble que tiene un tamaño de NGT 10 o menos; granular la mezcla en gránulos; y seleccionar los gránulos que tienen un tamaño de NGT 100 o menos. El procedimiento varía con respecto a la forma de introducción del material hidrosoluble que contiene fósforo. En una realización de ejemplo, el material hidrosoluble que contiene fósforo tiene una fase líquida y, en la fase líquida, se combina con finos de estruvita para formar una suspensión que se procesa para producir gránulos en un granulador. Se pueden agregar otras fuentes de nutrientes para obtener una partícula de fertilizante homogénea de varias composiciones.
- 20 **[0020]** Otra realización de ejemplo utiliza agua y/o vapor y/o un aglutinante para producir una suspensión que comprende las proporciones deseadas de estruvita y un material hidrosoluble que contiene fósforo, y la suspensión se procesa en un granulador para producir gránulos.
- [0021] Otra realización de ejemplo premezcla partículas pequeñas o polvos de estruvita seca y material hidrosoluble que contiene fósforo. La mezcla se compacta para producir una forma densa, como una lámina. La forma densa se tritura para producir gránulos homogéneos de fertilizante.
 - **[0022]** Los aspectos adicionales y las realizaciones ejemplares se ilustran en los dibujos adjuntos y/o se describen en la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

[0023] Los dibuios que acompañan ilustran realizaciones de ejemplo no limitantes de la invención.

La figura 1 muestra una sección transversal de un gránulo de fertilizante según una realización de ejemplo.

La figura 1A es una vista ampliada adicional de una porción 1A del gránulo de fertilizante de la figura 1.

La figura 1B es una vista ampliada de una porción de un gránulo de fertilizante según otra realización.

La figura 2 es un diagrama de procedimiento que ilustra un primer procedimiento de ejemplo para hacer gránulos de fertilizante.

La figura 3 es un diagrama de procedimiento que ilustra un segundo procedimiento de ejemplo para hacer gránulos de fertilizante.

La figura 4 es un diagrama de procedimiento que ilustra un tercer procedimiento de ejemplo para hacer gránulos de fertilizante.

50 Descripción

30

40

[0024] A lo largo de la siguiente descripción, se exponen detalles a modo de ejemplo para proporcionar una comprensión más completa de la invención a las personas expertas. Sin embargo, pueden no haberse mostrado elementos bien conocidos, ni haberlos descrito en detalle, a fin de evitar complicar innecesariamente la descripción.
 55 La siguiente descripción de ejemplos de la invención no pretende ser exhaustiva o limitar el sistema a las formas precisas de cualquier realización de ejemplo.

[0025] La figura 1 es una sección transversal ampliada de un ejemplo de gránulo fertilizante 10. La figura 1A es una vista ampliada adicional de una porción 1A de gránulo 10. La figura 1B es una vista ampliada de una porción del gránulo 10 según otra realización. Como se puede ver mejor en la figura 1A, el gránulo 10 comprende pequeñas partículas de estruvita 12 entremezcladas uniformemente con pequeñas partículas de un material que contiene fósforo hidrosoluble 14. El material que contiene fósforo hidrosoluble 14 es preferiblemente un material que, cuando se disuelve en agua, libera fósforo en una forma que las plantas puedan absorber eficientemente (por ejemplo, en forma de iones de H₂PO₄- y HPO₄-²). En algunas realizaciones, el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 es fosfato 65 monoamónico (MAP), fosfato diamónico (DAP), una combinación de ambos u otros fosfatos adecuados, como

conocería una persona experta en la técnica a la luz de la presente descripción.

35

[0026] El solicitante ha descubierto que el fósforo se libera más rápidamente de las partículas de estruvita 12 cuando las partículas de estruvita 12 se encuentran en un ambiente ácido. Esto se puede lograr, por ejemplo, si se selecciona un material 14 que contenga fósforo hidrosoluble que sea ácido. Por ejemplo, el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 puede comprender uno o más de entre superfosfato simple, superfosfato triple o fosfato monoamónico, todos los cuales son ácidos. Una solución de superfosfato simple generalmente tiene un pH ≤2. Una solución de superfosfato triple generalmente tiene un pH en el intervalo comprendido entre aproximadamente 1 y 3. Una solución de fosfato monoamónico generalmente tiene un pH en el intervalo comprendido entre 4 y 4,5. En algunas realizaciones, la disolución en agua de aquellas partes de un gránulo 10 que se disuelve fácilmente en agua produce una solución ácida. En algunas realizaciones, el pH de dicha solución, cuando está saturado, no excede 5,5 y no excede 5 en algunas realizaciones. Variar la composición de los gránulos 10 para ajustar la acidez de aquellas partes de un gránulo 10 que se disuelven fácilmente en agua es una forma de ajustar un período durante el cual el fósforo de las partículas de estruvita 12 está disponible para su absorción por las plantas.

[0027] Hacer que esas partes de un gránulo 10 que se disuelven fácilmente en agua sean menos ácidas puede hacer que la liberación de fósforo de las partículas de estruvita sea más lenta, mientras que hacer que esas partes de un gránulo 10 que se disuelven fácilmente en agua sea más ácida puede hacer que la liberación de fósforo de las partículas de estruvita 12 ocurra más rápidamente una vez los gránulos 10 se humedezcan por contacto con el suelo.

[0028] La combinación de estruvita con una fuente de fósforo hidrosoluble permite el suministro inmediato y continuo de fósforo a las plantas. La presencia de estruvita 12 en todo el gránulo 10 impide que el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 que no está en la superficie del gránulo 10 pueda entrar en contacto con el agua circundante. Las partículas del material que contiene fósforo hidrosoluble 14 dentro del gránulo 10 están protegidas hasta que las capas externas del gránulo 10 se erosionan hasta el punto de que las partículas del material que contiene fósforo hidrosoluble 14 dentro del gránulo 10 queden expuestas al agua.

[0029] El fósforo, generalmente como fosfato (P₂O₅), puede estar presente en los fertilizantes en varias formas distintas. La disponibilidad de fosfato en cualquier fertilizante particular para su absorción por las plantas dependerá de la forma en que esté presente el fosfato. Esta disponibilidad puede evaluarse si se determina la solubilidad del fertilizante en varios solventes. Por ejemplo, el fosfato puede estar presente en formas que sean: hidrosolubles; citrato de amonio neutro soluble o insoluble; ácido cítrico soluble o insoluble; y solubles en ácido. El «fósforo disponible» puede definirse como la suma de las fracciones hidrosolubles y solubles en citrato de un fertilizante de fosfato. Las plantas son capaces de utilizar ambas formas de las fuentes solubles.

[0030] Los procedimientos de ejemplo para determinar el fosfato hidrosoluble y el fosfato soluble en citrato se describen en:

- AOAC: Official Methods of Analysis 15th Edition, 1990, que describe los procedimientos estándar especificados por el organismo de normalización AOAC International (ASSOCIATION of OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS);
 Guide to laboratory establishment for plant nutrient analysis; FAO Fertilizer and plant nutrition bulletin 19; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Roma, 2008 ISSN 0259-2495, los cuales se incorporan aquí como referencia.
- 45 **[0031]** El fosfato hidrosoluble (P2O5) de una muestra de fertilizante se puede determinar, por ejemplo, si se disuelve la muestra en agua destilada o se lava la muestra sucesivamente con agua destilada. Por ejemplo, se puede colocar una muestra de fertilizante de 1 g en un papel de filtro colocado en un embudo. La muestra se puede lavar con pequeñas porciones de agua hasta que se hayan recogido 250 ml de filtrado. El contenido de fosfato del filtrado se puede medir, por ejemplo, mediante un procedimiento gravimétrico tal como el procedimiento gravimétrico de fosfomolibdato de quinolinio o el procedimiento volumétrico de fosfomolibdato de amonio. El residuo que queda en el papel de filtro contiene la porción no hidrosoluble de P en la muestra que también puede analizarse para determinar el contenido de fosfato.

[0032] El fosfato soluble en citrato se puede medir de manera similar usando como disolvente una disolución 55 de citrato de amonio neutral.

[0033] En algunas realizaciones, el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 tiene al menos un 80 % de contenido de fosfato hidrosoluble. En algunas realizaciones, las partículas de estruvita 12 comprenden un 5 % o menos de fosfato hidrosoluble y al menos un 80 % de fosfato soluble en citrato. La estruvita habitualmente tiene una 60 hidrosolubilidad de no más de aproximadamente el 1,0 % y una solubilidad en citrato del orden del 99 %. El MAP típicamente tiene una hidrosolubilidad del orden de aproximadamente un 87 % y una solubilidad en citrato del orden de aproximadamente un 13 %.

[0034] Las cantidades relativas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14 pueden variar ampliamente. En la presente invención, el contenido de estruvita de los gránulos 10 está en el intervalo comprendido

entre 5 % y 50 % en peso y el contenido de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 está en el intervalo comprendido entre 95 % y 50 % en peso. El solicitante ha descubierto que una cantidad relativa particularmente ventajosa de estruvita para ciertas aplicaciones está en el intervalo comprendido entre 7 % y 15 % del fosfato total proporcionado por las partículas de estruvita 12 y entre el 93 % y el 85 % restante del contenido total de fosfato que proporciona el material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En el caso donde el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 es MAP, esto corresponde a aproximadamente un 12 % a un 28 % en peso de los componentes que contienen fosfato de los gránulos que son estruvita, donde entre el 88 % y el 72 % en peso restante es MAPA.

[0035] El gránulo 10 puede ser homogéneo a nivel macroscópico. En una realización, las partículas pequeñas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14 se dispersan uniformemente a través del gránulo 10. En otras realizaciones, el gránulo 10 está empaquetado herméticamente con partículas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En otra realización, el gránulo 10 se empaqueta libremente con partículas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En otras realizaciones más, la región externa del gránulo 10 tiene una concentración más alta de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 con respecto a la región interior. En realizaciones adicionales, las partículas de estruvita 12 y el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 están expuestos en la superficie externa del gránulo 10. En otras realizaciones, las partículas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14 se distribuyen uniformemente en la superficie externa del gránulo 10 ±7 %. En otras realizaciones más, la región externa del gránulo 10 tiene una concentración más alta de estruvita 12 en relación con la región interior. En algunas realizaciones, la relación entre estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14 es constante dentro del 67 % en todo el gránulo 10. En una realización, las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble se distribuyen uniformemente en el gránulo 10 dentro del ±7 %. En otra realización, las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble se distribuyen uniformemente en el gránulo 10 dentro del ±7 %.

[0036] En realizaciones de ejemplo, el gránulo 10 se caracteriza por un diámetro u otra dimensión característica del orden de aproximadamente 1 a 6 mm. Los tamaños de partícula pueden describirse mediante un número guía de tamaño (NGT). El NGT viene dado por el diámetro del tamaño medio del gránulo en milímetros multiplicado por 100. Por ejemplo, un NGT de 311 corresponde a un tamaño medio de partícula de 3,11 mm. En una realización, los gránulos 10 tienen un tamaño de aproximadamente entre NGT 100 y NGT 600.

En la presente invención, las partículas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14 tienen dimensiones características que no superan aproximadamente 0,1 mm (NGT 10 o pasan una pantalla con un tamaño de malla de 150), y en algunas realizaciones no superan aproximadamente 75 mm (NGT 7,5 o pasan una pantalla con un tamaño de malla de 200). En la presente invención, las partículas de estruvita 12 son de 100 mm o menos (aproximadamente NGT 10 o menos). En la presente invención, las partículas del material que contiene fósforo hidrosoluble 14 son de 100 mm o menos (aproximadamente NGT 10 o menos). El tamaño de las partículas de estruvita 12 en los gránulos 10 se puede ajustar para modificar la velocidad de disolución de la fase de estruvita de los gránulos 10. Por ejemplo, si se necesita una disolución más lenta de la estruvita 12, entonces el tamaño de las partículas de estruvita 12 puede hacerse más grande. Por otro lado, si se necesita una disolución más rápida de la estruvita 12, entonces el tamaño de las partículas de estruvita 12 puede reducirse.

[0038] En una realización, las partículas de estruvita 12 y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 son de tamaño similar. En otras realizaciones, tales partículas son de tamaño idéntico. En otras realizaciones más, las partículas de estruvita 12 y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 tienen tamaños distintos.

40

45

[0039] El gránulo 10 puede tener una dureza/resistencia al aplastamiento de aproximadamente 4 libras o más.

[0040] En una realización, los gránulos 10 tienen forma esférica o sustancialmente esférica. En otras realizaciones, los gránulos 10 son de forma elíptica o sustancialmente elíptica. Los gránulos 10 pueden tener otras formas. Ventajosamente, los gránulos 10 tienen formas que permiten que los gránulos a granel 10 fluyan adecuadamente a través del equipo utilizado para aplicar los gránulos tales como abonadoras y/o sembradoras abonadoras.

[0041] En una realización, los gránulos 10 tienen un tamaño sustancialmente uniforme. En otra realización, hay heterogeneidad en el tamaño de los gránulos 10. En otras realizaciones más, los fertilizantes comprenden mezclas de tamaños distintos de gránulos 10. En otras realizaciones, los fertilizantes comprenden mezclas de gránulos 10 que tienen composiciones distintas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En otras realizaciones más, los fertilizantes comprenden mezclas de gránulos 10 que tienen distribuciones distintas de estruvita 12 y material que contiene fósforo hidrosoluble 14. Preferiblemente, los gránulos 10 tienen un tamaño suficientemente similar para 60 que los gránulos 10 no se segreguen durante el transporte de los gránulos 10.

[0042] En una realización, la estruvita 12 y el material que contiene fósforo hidrosoluble 14 están en forma de partículas distinguibles dentro de los gránulos 10. En otras realizaciones, como se ilustra en la figura 1B, las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 están en forma de una matriz que rodea las partículas de estruvita 65 12. En otras realizaciones, los gránulos 10 están formados por capas de partículas de estruvita 12 y partículas de

material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En otras realizaciones más, los gránulos 10 están formados por capas alternas de partículas de estruvita 12 y partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En realizaciones adicionales, tales capas alternas de partículas de estruvita 12 y partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 son capas alternas concéntricas.

[0043] Los gránulos 10 pueden comprender opcionalmente un aglutinante para usar en la unión de partículas de estruvita 12 y partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14. En una realización, el aglutinante es lignosulfonato de calcio. En otras realizaciones, el aglutinante es almidón. En otras realizaciones más, el aglutinante es melaza. En una realización adicional, el aglutinante es MAP.

5

[0044] Los gránulos 10 pueden revestirse adicionalmente opcionalmente con un revestimiento. En una realización, el recubrimiento es un agente biológico. En otras realizaciones más, el recubrimiento comprende rizobacterias que promueven el crecimiento de las plantas, tales como *Rhizobium*, *Azotobacter*, *Azospirillum y/o Cyanobacteria*. En realizaciones adicionales, el recubrimiento comprende otros materiales que pueden mejorar el crecimiento de la planta. En otras realizaciones, el recubrimiento comprende uno o más materiales que pueden ayudar en la liberación controlada de fósforo, como un termoplástico.

[0045] En una realización, al colocar los gránulos 10 en un área que tiene humedad, tal como áreas cargadas de tierra, las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 son las primeras en disolverse al entrar en contacto con la humedad. Tras dicha disolución, los gránulos 10 contendrían cavidades a través de las cuales puede penetrar la humedad. Los gránulos penetrantes de humedad 10 a través de estas cavidades favorecerán la disolución de partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble 14 dentro de las porciones no expuestas de gránulos 10.

[0046] Un estudio inicial en invernadero cultivó lechugas durante 9 semanas. El fertilizante como se describe en el presente documento que comprende gránulos de estruvita cogranulada con MAP en distintas proporciones se aplicó a una tasa de aplicación de P₂O₅ de 80 lbs de P₂O₅/acre equivalente. El suelo era un franco arenoso. La iluminación del invernadero proporcionó 16 horas de luz solar/día. Este estudio mostró que el fertilizante que comprendía un 15 % de estruvita en peso tenía un rendimiento 3,7 % mayor y el fertilizante que contenía 25% de estruvita en peso tenía un rendimiento 3,0 % mayor que una parcela de comparación fertilizada con fosfato 30 monoamónico. Las composiciones de fertilizante probadas que incluyeron más del 25 % de estruvita o menos del 15 % de estruvita en peso proporcionaron rendimientos de lechuga más bajos. Un experimento de seguimiento en invernadero descubrió que el fertilizante que contenía un 15 % en peso de estruvita tenía un rendimiento un 1,7 % mayor que una parcela de comparación fertilizada con fosfato monoamónico.

35 **[0047]** En un estudio de invernadero, se fertilizó una parcela con un fertilizante que comprende una mezcla de gránulos de estruvita y gránulos de MAP. Se fertilizó una parcela de comparación con un fertilizante que comprende una mezcla de partículas de estruvita con gránulos de fosfato diamónico (DAP). Se descubrió que la mezcla de estruvita con MAP generaba un rendimiento un 15,9 % mayor que la mezcla de estruvita con DAP. La cantidad total de fosfato y la cantidad de fosfato proporcionada en forma de estruvita fueron las mismas en ambos casos.

[0048] En una prueba de campo de cultivo de lechuga, se aplicó fertilizante como se describe en la presente invención que comprende gránulos de estruvita cogranulada con MAP en distintas proporciones a una tasa de aplicación de P₂O₅ de 80 lb de P₂O₅/acre equivalente. El suelo era un franco arenoso. A modo de comparación, se fertilizó una parcela con un fertilizante combinado que comprendía un 25 % en peso de estruvita, donde la estruvita y el MAP fueron proporcionados por gránulos separados. La prueba de campo encontró que el fertilizante que contenía un 15 % de estruvita en peso y el fertilizante que contenía un 25 % de estruvita en peso tuvieron un rendimiento igual y tuvieron un rendimiento un 29,9 % mayor que el fertilizante combinado.

[0049] Estos ensayos encontraron que un producto cogranulado (es decir, un producto homogéneo con P hidrosoluble y de liberación lenta en cada gránulo) era más efectivo con un contenido de P de liberación más lenta más bajo que un fertilizante combinado mezclado comparable donde el fosfato hidrosoluble y la liberación lenta de fosfato se proporcionó en gránulos separados individuales.

[0050] Una aplicación de un fertilizante como se describe en la presente invención es en el cultivo de patatas u otras plantas similares. Tal fertilizante se puede aplicar en una cantidad suficiente para proporcionar un nivel deseado de fosfato hidrosoluble para inducir la formación de muchas patatas durante la fase temprana de iniciación del tubérculo. El mismo fertilizante puede proporcionar suficiente fosfato de liberación lenta para apoyar el llenado de esas muchas patatas pequeñas durante la fase de estabilización de patatas más adelante en la temporada. Esto puede mejorar tanto el rendimiento como el grado de la patata. Por el contrario, la aplicación de un fertilizante que comprende fosfato que está completamente en forma hidrosoluble según las prácticas agrícolas habituales actuales puede provocar que se inicie una gran cantidad de patatas y luego crezca lentamente debido a una concentración no óptimamente baja de fosfato disponible en el suelo más tarde en la temporada. De esta manera, las patatas permanecen demasiado pequeñas (o de menor valor para calidades pequeñas).

65 [0051] Los gránulos como el gránulo 10 pueden prepararse de varias maneras. Los siguientes son algunos

ejemplos de procedimientos no limitantes para hacer gránulos de fertilizante. Cualquiera de estos procedimientos puede aplicarse para hacer gránulos de fertilizante como el gránulo 10 descrito anteriormente. En realizaciones preferidas, los gránulos de fertilizante incluyen pequeñas partículas de estruvita. Los procedimientos difieren en términos de la forma en que se procesan las partículas de estruvita para producir gránulos de fertilizante.

[0052] La figura 2 ilustra un procedimiento 20 según una realización de ejemplo. El procedimiento 20 implica granulación química. En el procedimiento 20, los gránulos pueden formarse por acrecentamiento. En el procedimiento 20, la estruvita 22 se pulveriza, por ejemplo, por trituración o molienda en un molino adecuado 23 (a menos que la estruvita 22 ya esté en forma de partículas adecuadamente pequeñas). El material en fase líquida 26 se obtiene mediante la reacción de amoníaco 24 con un fosfato hidrosoluble 25 tal como ácido fosfórico u otros fosfatos solubles conocidos por un experto en la materia. Esta reacción puede realizarse en un reactor adecuado, tal como un preneutralizador del tipo tanque adecuado o un reactor del tipo tubería.

[0053] La estruvita en polvo 22 y el material en fase líquida 26 se introducen en un granulador 28. Esto puede hacerse mediante la mezcla de la estruvita en polvo 22 y el material en fase líquida 26 para formar una suspensión en el reactor 27 y a continuación mediante la introducción de la suspensión en el granulador 28. Los finos de estruvita 22 también se pueden introducir en el granulador 28 directamente desde el molino 23 o mediante una ruta de reciclaje, donde la estruvita 22 se puede mezclar con material de reciclaje seco (por ejemplo, un material que comprende producto seco de reciclado y/o material de gran tamaño triturado y/o material de tamaño insuficiente), por ejemplo. En algunas realizaciones, se puede usar un molino de barro u otro dispositivo de mezcla mecánica para premezclar sólidos secos (por ejemplo, estruvita) y líquido antes de la introducción al granulador 28. Cuando la estruvita 22 se introduce directamente en el granulador 28 como finos, en algunas realizaciones, las partículas de estruvita 22 pueden tener tamaños de aproximadamente 1 mm de diámetro o menos. En otras realizaciones, las partículas de estruvita 22 pueden tener un tamaño de menos de 100 mm de diámetro.

[0054] Opcionalmente, se agrega un aglutinante al granulador 28 para mejorar la resistencia y la cohesión del gránulo. Se pueden usar aglutinantes de lignosulfonato de calcio, almidón o melaza para ayudar a mejorar la granulación. MAP también se puede usar como aglutinante.

En algunas realizaciones, el material que entra en el granulador 28 tiene un contenido de estruvita en el intervalo de hasta un 25 % en peso (por ejemplo, entre un 1 % y un 25 %). En algunas realizaciones, el material que entra en el granulador 28 tiene un contenido de estruvita en el intervalo comprendido entre aproximadamente un 12 % y aproximadamente un 28 % en peso. En algunas realizaciones, la proporción del fosfato total en el material que entra en el granulador 28 proporcionado por el fosfato en la estruvita está en el intervalo comprendido entre un 6 % y un 18 % (entre un 7 % y un 15 % en algunas realizaciones). Preferiblemente, el contenido de estruvita de los materiales que ingresan al granulador 28 es de tal proporción que el gránulo 10 permanecerá cohesivo y tendrá suficiente estruvita para hacer que el producto sea económicamente atractivo. Las partículas de estruvita 22 pueden inyectarse como finos en la corriente de reciclaje de la planta de granulación o como una suspensión en el granulador 28. La composición particular de las materias primas sólidas y líquidas suministradas al granulador 28 dependerá de la formulación específica del fertilizante que se produzca según variables no exhaustivas que incluyen 1) relaciones de nutrientes deseadas, 2) requisitos de solubilidad de nutrientes, 3) calor de reacción, 4) limitaciones de temperatura para limitar la descomposición térmica de la estruvita, 5) pH y 6) limitaciones de la planta de procedimiento y del equipo.

45 **[0056]** El granulador 28 puede, por ejemplo, comprender un tambor rotativo, lecho fluidizado, molino de barro, reactor de tubería o Spherodizer®. El vapor, el agua, el licor de depuración y/o el amoniaco y el ácido adicionales se pueden suministrar opcionalmente al granulador 28 para optimizar las características de granulación de cada formulación particular.

50 **[0057]** Además del fósforo, el producto granulado producido por el procedimiento 20 también puede contener formas de nitrógeno hidrosolubles, un macronutriente en los fertilizantes. En una realización, el nitrógeno en los productos se origina a partir de MAP y DAP, los cuales contienen nitrógeno hidrosoluble en forma de amoníaco.

[0058] Los productos granulados producidos por el procedimiento 20 también pueden contener magnesio, otro macronutriente. En una realización, el magnesio en el producto se origina a partir de la descomposición térmica de la estruvita 22 que se alimenta al granulador 28. En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura del lecho del producto que conduce a la descomposición de la estruvita 22 está comprendido entre 55 °C y 75 °C.

[0059] Los gránulos producidos por el granulador 28 se secan y se tamizan a 29 °C para producir material del tamaño del producto. El producto puede enfriarse y recubrirse para reducir el apelmazamiento. Los gránulos de tamaños fuera de un intervalo deseado (de gran tamaño y/o tamaño insuficiente) pueden triturarse y devolverse al granulador 28. Tales gránulos de gran tamaño o de tamaño insuficiente pueden ayudar a absorber el exceso de humedad en el granulador 28 y controlar el tamaño del producto.

65 [0060] En una realización, los productos de gránulos se tamizan a un tamaño de 29 mediante tamizadores. En

otras realizaciones, los productos granulados se separan en peso.

[0061] La figura 3 ilustra un procedimiento 30 según otra realización de ejemplo que produce gránulos de fertilizante mediante granulación por vapor/agua. En el procedimiento 30, la adición de vapor y/o agua 37 a un 5 granulador 34 proporciona todo o la mayor parte del líquido necesario para la granulación.

[0062] En el procedimiento 30, la estruvita 32 se pulveriza, por ejemplo, por trituración o molienda en un molino adecuado 33 (a menos que la estruvita 32 ya esté en forma de partículas adecuadamente pequeñas). Puede ser conveniente proporcionar estruvita 32 como una suspensión con un contenido de humedad de hasta un 25 % en peso.

10 En una realización, las partículas de estruvita 32 tienen un diámetro de hasta 1 mm. En otras realizaciones, las partículas de estruvita 32 tienen un diámetro de hasta 100 mm. La estruvita 32 y otras materias primas en polvo 33 (p. ej., uno o más de un material que contiene fósforo hidrosoluble, otros nutrientes, un aglutinante 35 (p. ej., MAP, lignosulfonatos de calcio, almidón o melaza, etc.)) se proporcionan y suministran al granulador 34. Los materiales pueden entrar en el granulador 34 juntos o en dos o más oleadas separadas. Opcionalmente, las materias primas que 15 pueden incluir opcionalmente uno o más líquidos se premezclan, por ejemplo, en un molino de barro o dispositivo similar (no mostrado) antes de suministrarse al granulador 34. La estruvita 32 también se puede agregar al granulador 34 mediante una ruta de reciclaje (la ruta de reciclaje puede transportar, por ejemplo, producto seco reciclado y/o material de gran tamaño triturado y/o material de tamaño insuficiente).

20 **[0063]** El granulador 34 puede comprender, por ejemplo, un tambor rotativo, un molino de barro o un granulador de sartén. Se introduce vapor y/o agua 37 en el granulador 34 en una cantidad suficiente para hacer que las materias primas secas se aglomeren en gránulos que tengan el tamaño y las propiedades deseadas.

[0064] Los gránulos se secan en un secador 36 y se tamizan en una pantalla 38 u otro selector de tamaño para separar los gránulos de tamaño del producto de los gránulos que son demasiado grandes o pequeños. Los gránulos de gran tamaño y de tamaño pueden triturarse y reciclarse al granulador 34. En una realización, los gránulos se tamizan en la pantalla 38 según el peso. El material del tamaño del producto también puede reciclarse y reintroducirse en el granulador 34 como parte del procedimiento de reciclaje para absorber el exceso de humedad en el granulador y controlar el tamaño del producto. Si es necesario, el producto puede enfriarse y recubrirse para reducir el 30 apelmazamiento.

[0065] La figura 4 es un diagrama de procedimiento que representa un procedimiento 40 según otro ejemplo de realización donde los gránulos de fertilizante se forman a partir de materias primas secas por compactación.

En el procedimiento 40, las fuentes finas y no granulares de estruvita 42, el material que contiene fósforo hidrosoluble 43 y cualquier otro nutriente que se incorpore a las partículas homogéneas del producto fertilizante se dosifican y mezclan completamente en un mezclador 44. Ventajosamente, el tamaño de las partículas de estruvita 42 es de aproximadamente 100 mm o menos (aproximadamente NGT 10 o menos). Ventajosamente, el tamaño de las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble es de aproximadamente 100 mm o menos (aproximadamente 40 NGT 10 o menos). Opcionalmente, se puede agregar material adecuado (como se describe en el presente documento) a la mezcla como aglutinante 41 para mejorar las características del producto. Opcionalmente, se pueden agregar otros ingredientes fertilizantes que se deseen para alcanzar las proporciones de nutrientes, mezcla de componentes hidrosolubles y de liberación lenta, características del producto y/o micronutrientes deseados.

45 **[0067]** La mezcla se presiona en una forma compacta mediante una prensa adecuada 45. Por ejemplo, en una realización, la mezcla se puede formar en una lámina dura densa, que en algunas realizaciones tiene aproximadamente entre 2 y 3 cm de espesor, mediante la adición de fuerza mecánica. La prensa 45 puede comprender, por ejemplo, una serie de rodillos opuestos horizontalmente que giran en sentido contrario. La mezcla se comprime al pasar entre los rodillos.

[0068] La hoja de fertilizante resultante puede triturarse entonces de manera controlada, por ejemplo, mediante una trituradora 47 para producir gránulos más pequeños. El material triturado se puede tamizar en una pantalla u otro selector de tamaño 48 para obtener gránulos de un intervalo de tamaño de producto deseado. En algunas realizaciones, el selector de tamaño 48 selecciona gránulos según el peso. Las partículas de gran tamaño y de tamaño 55 insuficiente pueden triturarse y volverse a presionar 45.

[0069] Los gránulos de fertilizantes granulares preparados por compactación tendrán habitualmente formas que son más irregulares en comparación con los gránulos producidos por los otros procedimientos de granulación expuestos anteriormente.

[0070] En algunas realizaciones, los gránulos comprenden estruvita en el intervalo comprendido entre el 12 % y el 28 % en peso. En la presente invención, la proporción del fosfato total en los gránulos proporcionados por el fosfato en la estruvita está comprendida en el intervalo entre un 6 % y un 18 % (un 7 % y un 15 % en algunas realizaciones). Sustancialmente, todo el resto del fosfato está en forma de fósforo soluble en algunas realizaciones.

65

60

50

[0071] Los gránulos de producto similares a los gránulos 10, que pueden producirse mediante cualquiera de los procedimientos de producción descritos anteriormente, pueden usarse para fertilizar plantas de maneras distintas. Por ejemplo, los gránulos del producto pueden aplicarse como un fertilizante en bandas al colocar los gránulos del producto debajo de la superficie del suelo. En algunas realizaciones, los gránulos del producto se colocan al menos 2
 5 cm por debajo de la superficie. En otras realizaciones, los gránulos del producto también se pueden aplicar por incorporación al suelo.

[0072] Ejemplos específicos de sistemas, procedimientos y aparatos se han descrito en la presente invención con fines ilustrativos. Estos son solo ejemplos. La tecnología proporcionada en este documento puede aplicarse a 10 sistemas distintos de los sistemas de ejemplo descritos anteriormente.

[0073] Además, si bien a veces los elementos se muestran como si se efectuaran secuencialmente, en cambio, se las puede llevar a cabo de manera simultánea o en secuencias distintas.

REIVINDICACIONES

- 1. Un fertilizante granular que comprende:
- gránulos (**10**) que tienen un tamaño de al menos número guía de tamaño (NGT) 100, comprendiendo los gránulos (**10**) partículas de estruvita (**12**) que tienen tamaños de NGT 10 o menos y partículas de un material que contiene fósforo hidrosoluble (**14**) que tiene tamaños de NGT 10 o menos; donde las partículas de estruvita (**12**) contienen una proporción de entre un 6 % y un 18 % de fosfato total en los gránulos (**10**); y
- las partículas de estruvita (12) están distribuidas uniformemente en los gránulos (10); y el material que contiene fósforo hidrosoluble (14) es un material que, cuando se disuelve en agua, libera fósforo en una forma que las plantas pueden absorber; y el material que contiene fósforo hidrosoluble (14) comprende un material seleccionado del grupo que consiste en uno o más de entre: ácido fosfórico; superfosfato simple; superfosfato doble; superfosfato triple; fosfato monoamónico; fosfato diamónico; y fosfato dicálcico; y los gránulos (10) consisten esencialmente en un 5 % 50 % en peso de estruvita (12) y un 95 % 50 % en peso del material que contiene fósforo hidrosoluble (14).
- Un fertilizante según la reivindicación 1, donde una disolución saturada del material que contiene fósforo hidrosoluble (14) tiene un pH de 5,5 o menos.
 - 3. Un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde las partículas de estruvita (12) y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble (14) están expuestas en las superficies externas de los gránulos (10).
- 25 4. Un fertilizante según la reivindicación 3, donde las partículas de estruvita (12) y las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble (14) se distribuyen uniformemente en las superficies externas de los gránulos (10).
- 5. Un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la disolución en agua de aquellas partes de los gránulos (10) que se disuelven fácilmente en agua produce una disolución ácida que, cuando está 30 saturada, tiene un pH de 5,5 o menos.
- Un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las partículas de estruvita (12) están presentes en todos los gránulos (10) y de ese modo evitan que el material que contiene fósforo hidrosoluble (14) que no está en la superficie del gránulo (10) entre en contacto con el agua circundante y protegen las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble (14) que se encuentran en el interior del gránulo (10) hasta que las capas externas del gránulo (10) se erosionen hasta el punto de que las partículas de material que contiene fósforo hidrosoluble (14) estén expuestas al aqua.
- 7. Un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material que contiene fósforo 40 hidrosoluble (14) constituye al menos el 88 % en peso de los gránulos (10).
 - 8. Uso de un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para cultivar plantas de tubérculos, preferiblemente patatas, o lechuga.
- 45 9. Un procedimiento para producir un fertilizante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:
 - mezclar estruvita (42) que tiene un tamaño de NGT 10 o menos con material que contiene fósforo hidrosoluble (43) que tiene un tamaño de NGT 10 o menos;
- 50 granular la mezcla en gránulos; y seleccionar los gránulos que tengan un tamaño de NGT 100 o menos.

60

- El procedimiento de la reivindicación 9, donde el material que contiene fósforo hidrosoluble (43) comprende fosfato monoamónico (MAP), fosfato diamónico (DAP), una combinación de ambos, o un material seleccionado de entre el grupo que consiste en superfosfato simple, superfosfato triple, fosfato monoamónico y sus combinaciones.
 - 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, donde el material que contiene fósforo hidrosoluble (43) es ácido en disolución acuosa.
 - 12. Un procedimiento de la reivindicación 11 donde una disolución saturada del material que contiene fósforo hidrosoluble (43) tiene un pH de 5,5 o menos.
- 13. Un procedimiento de la reivindicación 9 que comprende además la etapa de recoger gránulos de gran 65 tamaño y/o de tamaño insuficiente y devolver los gránulos de gran tamaño y/o de tamaño insuficiente a la mezcla para

la granulación.

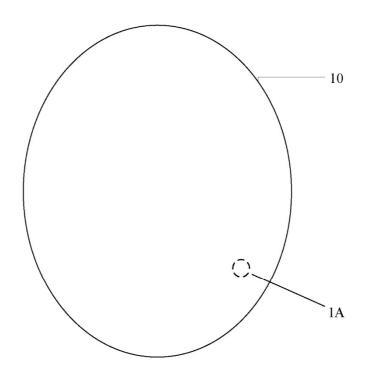
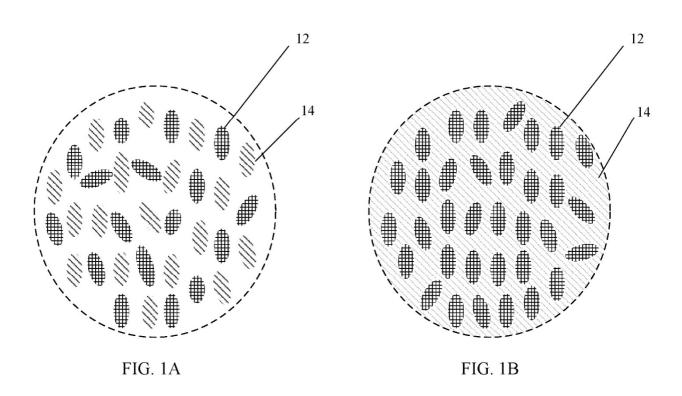


FIG. 1



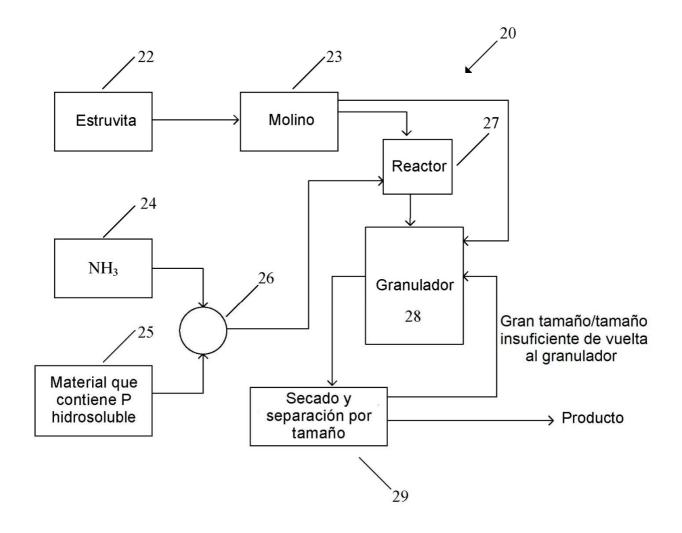


FIG. 2

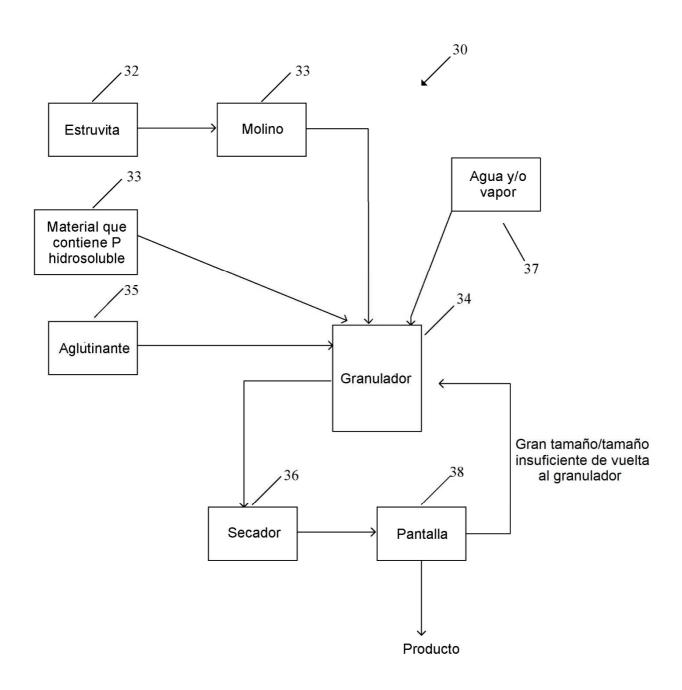


FIG. 3

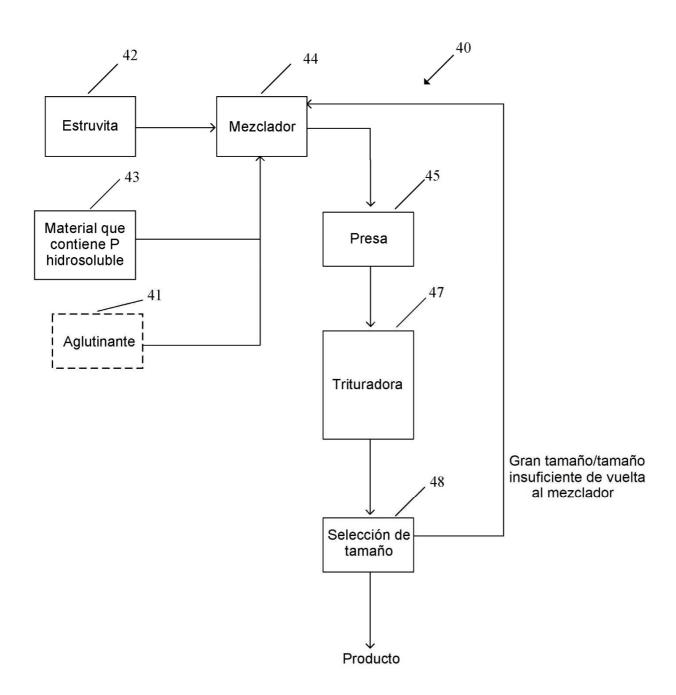


FIG. 4