

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
4 de agosto de 2016 (04.08.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/122301 AI

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C05D 9/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX20 15/000024

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de enero de 2015 (29.01.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(72) Inventor; e

(71) Solicitante : MIRANDA VALENCIA, José Luis
[MX/MX]; Partenón No. 134, Col. Raquet Club, CP.
3801 6, Celaya, Guanajuato (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,

GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS,
RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,
TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: GRANULATED SOLID FERTILISER FORMED USING MINERAL CLAYS, SIDEROPHILIC CHELATING AGENTS, SECONDARY NUTRIENTS AND MICRO-NUTRIENTS

(54) Título : FERTILIZANTE SÓLIDO GRANULADO FORMULADO CON ARCILLAS MINERALES, AGENTES QUELANTES SIDERÓFOLOS, NUTRIENTES SECUNDARIOS Y MICRONUTRIENTES

(57) Abstract: The invention relates to a fertilising composition comprising iron, zinc, manganese, boron, copper, molybdenum, sulphur, calcium, magnesium, siderophores and natural clays. The percentages of the elements comprised by the fertilising composition are: 5 to 30% iron, 1 to 20% zinc, 0.1 to 10% manganese, 1 to 10% boron, 0.1 to 10% copper, 0.1 to 10% molybdenum, 1 to 10% sulphur, 1 to 10% calcium, 1 to 10% magnesium, 1 to 50% siderophores and 30 to 60% mineral clays. The clays of the composition can be a mixture of kaolinite, smectite (montmorillonite), mica, haematite, talc and orthoclase clay. The siderophores comprised by the fertilising composition can have been produced by means of microbial or chemical synthesis.

(57) Resumen: Composición fertilizante que comprende hierro, zinc, manganeso, boro, cobre, molibdeno, azufre, calcio, magnesio, sideróforos y arcillas naturales. Los porcentajes de los elementos, que comprende la composición fertilizante son: del 5 al 30% de hierro, del 1 al 20% de zinc, del 0.1 al 10% de manganeso, del 1 al 10% de boro, del 0.1 al 10% de cobre, del 0.1 al 10% de molibdeno, del 1 a 10% de azufre, del 1 a 10% de calcio, del 1 a 10% de magnesio, del 1 a 50% de sideróforos y del 30 al 60% de arcillas minerales. Las arcillas de la composición pueden ser una mezcla de arcilla caolinita, esmectita (montmorillonita), mica, hematita, talco y ortoclasa. Los sideróforos comprendidos en la composición fertilizante pueden haber sido obtenidos mediante síntesis microbiana o química.



WO 2016/122301 AI

5 Fertilizante sólido granulado formulado con arcillas minerales, agentes quelantes sideróforos, nutrientes secundarios y micronutrientes

Campo de la Invención

10 La presente invención se refiere a una composición de fertilizante sólido granulado que comprende como material de soporte una arcilla mineral adicionada con nutrientes secundarios y micronutrientes tales como calcio, magnesio, azufre, hierro, zinc, manganeso, boro, cobre y molibdeno,
15 siendo adicionados en su forma soluble para garantizar asimilación por parte de las plantas, además de la adición de Sideróforos para la nutrición de cultivos de interés agrícola, donde los Sideróforos son agentes quelantes del hierro, capaces de secuestrar éste en presencia de otros
20 metales y reducirlo de su forma Fe^{3+} á Fe^{2+} , una forma mucho más soluble y aprovechable para la nutrición de las plantas.

Antecedentes de la Invención

El uso de los fertilizantes se ha vuelto indispensable
25 debido a la baja fertilidad de la mayoría de los suelos para lograr los altos rendimientos y la buena calidad que se esperan en la actualidad, por lo que hacer un uso adecuado de ellos es importante para una agricultura sostenible.

5 Los suelos contienen todos los elementos esenciales que la planta requiere para su desarrollo y reproducción, pero en la mayoría de los casos no en las cantidades suficientes para obtener rendimientos altos y de buena calidad, por lo que es indispensable agregar los nutrimentos por medio de
10 fertilizantes. Sin el uso de los fertilizantes, los rendimientos serán cada vez más bajos debido al empobrecimiento paulatino del suelo por la extracción de los nutrientes como consecuencia de la práctica agrícola. Un suelo infértil produce menos, tiene menos cubierta vegetal
15 y está más expuesto a la erosión.

 En la práctica agronómica el hombre se ha dado cuenta de que el uso adecuado de fertilizantes da como resultado la obtención de una mayor producción. Los nutrientes minerales son aquellos que se han originado en el suelo y han sido
20 divididos en tres grupos: los nutrientes mayores (Nitrógeno, Fósforo y Potasio), los secundarios (Calcio, Magnesio y Azufre) y los menores (Hierro, Zinc, Manganeseo, Boro, Cobre, Molibdeno, y cloro). Esta división obedece a las cantidades requeridas por parte de las plantas más no a la importancia
25 de los mismos.

 Los elementos nutricionales mayores generalmente son los primeros que, debido a los altos niveles de extracción por parte de las plantas, muestran niveles de deficiencia en el suelo; mientras que los secundarios y menores son requeridos
30 en menores cantidades y sus deficiencias no son tan evidentes

5 pero si muy importantes de considerar. Aunque se requieran en cantidades pequeñas, la falta de cualquiera de ellos limitaría el crecimiento de la planta aun cuando tenga todos los otros nutrientes en cantidades apropiadas.

La presencia de la arcilla en el fertilizante hace
10 posible la dilución de los nutrientes y micronutrientes a concentraciones adecuadas para ser asimilados por las plantas, mientras que la presencia de componentes cargados (nutrientes secundarios, micronutrientes, sideróforos y arcilla) da como resultado que la absorción se realice con
15 una eficiencia adecuada.

El papel de cada uno de estos nutrientes y micronutrientes ha sido estudiado desde hace tiempo, el calcio estimula el crecimiento de tallos y raíces, interviene en la formación de granos, semillas y frutos, proporciona
20 resistencia a las enfermedades y participa en la activación enzimática. El magnesio favorece la absorción del fósforo, forma parte de la molécula de clorofila y de la composición molecular de quince enzimas sintetizadoras de polipéptidos, las transíoforilasas y descarboxilasas, su carencia produce
25 clorosis general en la planta, así como defoliación intensa. El azufre estimula el crecimiento y la absorción del nitrógeno, así como la formación de sustancias de defensa de la planta, junto con el boro da flexibilidad a los tejidos.

5 El hierro juega un papel importante como catalizador de reacciones de formación de clorofila ya que funciona como transportador de oxígeno y su deficiencia provoca una clorosis en las hojas de la planta; además de ser un elemento esencial para prácticamente todos los seres vivos cumpliendo
10 importantes funciones celulares como síntesis de ADN, respiración y detoxificación de radicales libres. El zinc es necesario para la síntesis de sustancias responsables del crecimiento de la planta así como de sistemas de enzimas como deshidrogenasas, proteinasas y peptidasas. El manganeso
15 tiene como función principal formar parte de un sistema de enzimas de las plantas. El cobre es necesario en la formación de la clorofila y cataliza varias reacciones en la planta. El boro ayuda en la formación de raíces y tallos principales, con magnesio, hierro y cobre aumenta el soporte de la planta
20 y fortaleza contra enfermedades.

No sólo el tener los nutrientes y micronutrientes basta, es también necesario que estén suministrados en una proporción adecuada para que puedan tener una buena asimilación. Por estas razones se sabe que el uso de
25 fertilizantes que contienen nutrientes y micronutrientes en proporciones adecuadas es indispensable en suelos que carecen de alguno de ellos.

En la naturaleza, el hierro (Fe) se encuentra fundamentalmente en la forma Fe^{3+} formando parte de sales e
30 hidróxidos de muy baja solubilidad, formas químicas que

5 imposibilitan su uso por algunos seres vivos. La disponibilidad de este elemento es fundamental en el éxito o fracaso de microorganismos patógenos o simbióticos para invadir un organismo o para colonizar un ambiente determinado. Para resolver este problema, muchos organismos
10 que incluyen bacterias, hongos y plantas, producen pequeñas moléculas de alta afinidad por el hierro llamadas sideroforos que actúan de manera específica como agentes quelantes para secuestrar hierro en presencia de otros metales y reducirlo a Fe^{2+} , una forma mucho más soluble y aprovechable para su
15 nutrición. Los sideroforos bacterianos han despertado gran interés en los últimos años debido al potencial que tienen para el control biológico de hongos y bacterias fitopatógenas y por constituir un mecanismo de promoción de crecimiento en rizobacterias promotoras del crecimiento vegetal. Los
20 análogos de estas moléculas en las plantas, conocidos como fitosideróforos, también juegan un papel fundamental en la asimilación del hierro en plantas. La importancia de los fitosideróforos ha recobrado fuerza en virtud del incremento en la salinidad de las aguas de riego y pH del suelo, producto
25 del abatimiento de los mantos acuíferos que resultan en una reducción de la disponibilidad de hierro.

A continuación se describen algunos documentos que refieren el uso de sideroforos o productores de sideroforos en composiciones o inoculantes y su uso.

5 El Documento CN 103087960 se refiere a un inoculante antimicrobiano formulado con *Bacillus amyloliquefaciens* FQS38. El inoculante antibiológico se caracteriza por ser capaz de llevar a cabo la colonización de las raíces de tomate, promover su crecimiento y coadyuvar en la prevención
10 y tratamiento de enfermedades. Además, el inoculante antibiológico pueden secretar proteasas, celulasa, sideroforos, auxinas, giberelinas y otros ingredientes antibacterianos y promotores del crecimiento. Este documento no afecta la novedad y actividad inventiva de la presente
15 invención, ya que los principales componentes utilizados son diferentes al utilizar un inoculante bacteriano únicamente.

En el Documento CN 102796684, la invención da a conocer un promotor del crecimiento de la alfalfa a base de la rizobacteria MJM-11 y la aplicación del mismo. Una cepa de
20 *Enterobacter ludwigii* MJM-11 que puede ser aplicado de cuatro formas diferentes que incluye la preparación de sideroforos y la promoción del crecimiento de las plantas bajo estrés salino-alkalino. Este documento no afecta la novedad y actividad inventiva de la presente invención ya que los
25 principales componentes utilizados son diferentes al utilizar un inoculante bacteriano únicamente.

El Documento US 2011268818 se refiere a composiciones que comprenden una lipocalina NGAL y un sideróforo de mamífero que son útiles como quelantes y donantes de hierro.
30 La invención también proporciona compuestos sideroforos de

5 mamíferos, además, métodos de tratamiento y métodos de
diagnóstico. Este documento no afecta la novedad y actividad
inventiva de la presente invención ya que los sideróforos
mencionados en esta, son de origen y uso mamífero para el
tratamiento y diagnóstico de deficiencia de hierro en
10 mamíferos.

El Documento US 4872899 se refiere a un método y
composición para el tratamiento de la clorosis por
deficiencia de hierro en plantas mediante el uso de
sideróforos de tipo ácido hidroxámico. Sideróforos de este
15 tipo son quelantes férricos específicos, producidos por
ciertos microorganismos cultivados en entornos libre de
hierro. El sideróforo puede ser aplicado a la planta mediante
una variedad de métodos, incluyendo por aplicación en el
suelo, pulverización foliar o inyección directa en la planta.
20 Este documento no afecta la novedad y actividad inventiva de
la presente invención ya que la presente invención se refiere
a una composición cuyo soporte son arcillas minerales
adicionadas con sideróforos, nutrientes secundarios y
micronutrientes .

25 El Documento WO/2012/130221 se refiere a un agente de
acción prolongada contra microorganismos fitopatógenos,
especialmente hongos que se prepara sobre la base de esporas
de *Bacillus amyloliquefaciens plantarum*. Representantes de
dicho grupo taxonómico tienen la capacidad de formar al menos
30 diez sustancias antimicrobianas diferentes que pertenecen a

5 las familias de dipéptidos, lipopéptidos, sideróforos, policétidos y el grupo consistente en bacteriocinas / microcinas. Este Documento no afecta la novedad y actividad inventiva de la presente invención ya que nuevamente se refiere a un inóculo o agente a base de un microorganismo
10 productor de sideróforos que además es utilizado para controlar agentes fitopatógenos y no como componente en una mezcla de nutrientes o un nutriente en si mismo.

Ninguno de los Documentos anteriores ni los encontrados en las bases de datos afecta la novedad y actividad inventiva
15 de la presente invención ya que la mayoría de estos se refieren a el uso de un microorganismo productor de sideróforos como inculante y para su uso contra enfermedades específicas de plantas o cultivos o para su uso en enfermedades en algunos animales, más no el uso o aplicación
20 de sideróforos y/o más componentes para nutrición de cultivos agrícolas.

En la presente invención se describe el desarrollo de un fertilizante sólido granulado que contiene Sideróforos, micronutrientes y nutrientes secundarios en
25 proporciones adecuadas, de acuerdo a las necesidades de cada suelo, las combinaciones de sideróforos, micronutrientes y nutrientes secundarios para formular el fertilizante todos ellos soportados por un material con un CIC alto (arcilla), resultando un fertilizante granulado de solubilidad
30 controlada y además que permite una aplicación sencilla,

- 5 dosificada y eficiente de los nutrientes y micronutrientes a un bajo costo.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en una composición
10 fertilizante a base de arcillas minerales a las que se les
adicionan micronutrientes y nutrientes secundarios, además
de la adición de Sideróforos para la nutrición de cultivos
de interés agrícola, donde los Sideróforos son agentes
quelantes de hierro, capaces de secuestrar éste en presencia
15 de otros metales y reducirlo de su forma Fe^{3+} a Fe^{2+} , una
forma mucho más soluble y aprovechable.

En una primera modalidad la composición de la presente
invención para la nutrición de cultivos de interés agrícola
comprende :

- 20 a) Hierro,
b) Zinc,
c) Manganeso,
d) Boro,
e) Cobre,
25 f) Molibdeno,
g) Azufre,
h) Calcio,
i) Magnesio,

- 5 j) Sideróforos y ,
 k) Arcillas minerales.

En una segunda modalidad la composición de la presente invención para la nutrición de cultivos de interés agrícola comprende :

- 10 a) Hierro de 5 a 30%,
 b) Zinc de 1 a 20%,
 c) Manganeso de 0.1 a 10%,
 d) Boro de 1 a 10%,
 e) Cobre de 0.1 a 10%
15 f) Molibdeno 0.1 a 10%,
 g) Azufre de 1 a 10%,
 h) Calcio de 1 a 10%,
 i) Magnesio de 1 a 10%
 j) Sideróforos de 1 a 50% y
20 k) Arcillas minerales de 30 a 60%.

Todo esto debe combinarse dentro de los rangos mencionados de modo que sume el 100%

Los porcentajes están basados en el peso total del fertilizante donde el hierro se presenta como Sulfato Ferroso
25 Monohidratado, el zinc como Sulfato de Zinc Monohidratado, el cobre como Sulfato de Cobre Pentahidratado, el manganeso como un Sulfato de Manganeso, el azufre como Azufre elemental y el calcio como Sulfato de Calcio.

5 En la presente invención la arcilla mineral puede ser una mezcla de arcillas caolinitica, esmectita (montmorillonita), mica, hematita, talco y ortoclasa.

 Los sideróforos en la presente invención pueden ser catecoles, hidroxamatos, α -hidroxi-carboxilatos, mixtos y/o
10 una combinación de estos.

 Los sideróforos en la presente invención pueden ser obtenidos a través de síntesis microbiana (productos de bacterias, hongos y/o levaduras), o bien a través de síntesis química.

15 La presentación del producto de la presente invención es, en forma granulada de 2.3 a 4.0 milímetros, tamaño apropiado para poder ser utilizado ya sea mezclado con otros fertilizantes o de forma individual. Cuenta con una dureza entre 1.9 a 2.3 kg/cm², suficiente para soportar el manejo
20 posterior, durante la preparación del mismo y el mezclado con otros nutrientes. Las condiciones de preparación hacen que el material soporte el manejo durante la preparación. Al ser mezclado con otros nutrientes tiene una baja degradación a polvo y tiene además la capacidad de ser 100 % soluble,
25 característica que le permite poder llegar a las raíces de las plantas.

5 **Generalidades de los Sideróforos**

Los sideróforos actúan como agentes solubilizadores de hierro a partir de compuestos minerales u orgánicos como la lactoferrina y transferrina en vertebrados. En su mayoría se trata de péptidos de bajo peso molecular producidos por
10 microorganismos. Los sideróforos son sintetizados y secretados al medio extracelular, donde se unen al hierro y se recuperan gracias a transportadores específicos. En las bacterias Gram-negativas este proceso se realiza gracias a un receptor de membrana externa acoplado a un transportador
15 de tipo ABC. Una vez en el citoplasma el hierro debe liberarse del complejo hierro-sideróforo, proceso que se lleva a cabo por degradación enzimática del complejo o por reducción del hierro.

Debido a su reactividad, el hierro es secuestrado en
20 diversas proteínas de los organismos como transferrinas, lactoferrinas y ferritinas. Las dos primeras se encuentran de forma extracelular (en los fluidos de los organismos), mientras que las ferritinas forman parte de las proteínas de almacenamiento de hierro intracelular. Las ferritinas son
25 los compuestos de almacenamiento primario del hierro para la mayoría de organismos y se encuentran en animales, en plantas (fitoferritinas) y microorganismos (bacterioferritinas). Las bacterioferritinas se encuentran tanto en bacterias como en hongos y difieren de las ferritinas animales y vegetales en
30 que poseen un grupo hemo unido. En todos estos organismos

5 las ferritinas cumplen funciones similares como fuentes de almacenamiento de hierro cuando las células crecen en abundancia de este metal, reservas que son utilizadas al bajar los niveles de este metal.

Cuando un microorganismo ingresa a un organismo
10 hospedero, ya sea en forma patógena o simbiótica, encuentra un ambiente favorable con acceso a prácticamente todos los nutrientes necesarios para su crecimiento a excepción de uno, el hierro. El hierro, a diferencia de otras fuentes elementales para la nutrición, como nitrógeno, fósforo,
15 potasio y demás macro y micronutrientes, no se encuentra libremente disponible en los organismos hospederos, por lo que constituye un factor limitante importante para el crecimiento de los microorganismos. Se sabe que una de las respuestas de los organismos hospederos al ataque de
20 patógenos consiste en la reducción del hierro libre mediante el secuestro de este metal en las moléculas de ferritina. Este mecanismo opera tanto en animales como en plantas, aunque una diferencia notable es que en los primeros el control de la síntesis de ferritina ocurre a nivel
25 traduccional, mientras que en plantas ocurre a nivel transcripcional .

Los microorganismos que habitan en un organismo
hospedero en forma patógena o simbiótica pueden utilizar el
hierro del organismo que los alberga extracelularmente a
30 partir de las transierrinas, lactoferrinas o hidróxidos

5 férricos, o intracelularmente a partir de la hemoglobina o ferritinas .

Los sideróforos microbianos son moléculas secretadas por microorganismos en condiciones de deficiencia de hierro para secuestrar el hierro de su entorno. Los sideróforos son
10 moléculas de bajo peso molecular de 0.5 a 1.0 kDa, solubles en soluciones acuosas a pH neutro que son sintetizados por bacterias, principalmente Gram negativas, hongos, levaduras y algunas plantas (fitosideróforos), particularmente gramíneas y que actúan como agentes quelantes específicos de
15 Fe^{3+} . La característica principal de este tipo de moléculas es que poseen una elevada constante de disociación de hierro, que oscila entre 10^{22} y 10^{55} . La síntesis de estas moléculas incrementa cuando los microorganismos se encuentran en condiciones limitantes de hierro. La afinidad tan elevada de
20 estas moléculas por el hierro facilita la captación de este metal a partir de compuestos como hidróxido férrico y de proteínas del organismo hospedero como transferrina o ferritina.

Los complejos que forman los sideróforos con el hierro
25 en el suelo son asimilados eficientemente tanto por el microorganismo que los produce como por otros microorganismos que habitan en las cercanías. Es precisamente a través de la síntesis de sideróforos que algunas bacterias presentes en el suelo influyen de manera
30 positiva en el crecimiento de las plantas.

5

Tipos de sideróforos

La mayoría de los sideróforos forman un centro de unión hexadentado, ya que su estructura química suele constar de tres ligandos dobles dispuestos alrededor de un ión férrico central (Figura 1). Los sideróforos hexadentados forman
10 complejos 1:1 con el ión férrico, de tal modo que la liberación del ión es poco probable, disminuyendo así su toxicidad potencial. Los grupos de unión a hierro están incluidos en una estructura química mayor que maximiza su eficiencia. Dependiendo de la naturaleza del grupo que media
15 la unión con el átomo de hierro, los sideróforos se pueden dividir en tres tipos básicos: catecoles, hidroxamatos y α -hidroxi-carboxilatos, si bien se han descrito sideróforos de tipo mixto que contienen en su estructura varios tipos de grupos de unión.

20

Síntesis de sideróforos

Actualmente se han descrito más de 500 sideróforos diferentes. La mayor parte son de naturaleza peptídica y se sintetizan mediante enzimas de la familia de las péptido-
25 sintetetasas no ribosómicas (NRPS). Los sideróforos que no son polipéptidos, formados por ácido dicarboxílico, diamina o amino alcohol, se sintetizan por sintetetasas específicas en lo que se conoce como Síntesis Independiente de NRPS. En los últimos años se han descrito tanto nuevas rutas como

- 5 componentes nuevos de ellas, de tal manera que se conoce en detalle la enzimología de la biosíntesis de muchos sideróforos.

Generalidades de las Arcillas

- 10 Las arcillas engloban a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayoría, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y su tamaño de grano, muy fino (inferior a $2\ \mu\text{m}$). Las arcillas presentan una estructura basada en el apilamiento
- 15 de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se
- 20 distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .

- Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibsita o brucita. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Mn,
- 25 Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales) y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono

5 formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(OH)^-$ son
reemplazados por los oxígenos de los tetraedros como en la
Figura 2, donde los círculos azules son átomos de Oxígeno,
los círculos rosas son iones Hidroxilo, los círculos naranja
son iones Aluminio, Fierro o Magnesio y los círculos verdes
10 y amarillos corresponden a Silicón, ocasionalmente aluminio.

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta
de la capa octaédrica. Así los filosilicatos pueden estar
formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se
denominan bilaminares, o bien por tres capas: una octaédrica
15 y dos tetraédricas, denominándose trilaminares. A la unidad
formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos
tetraédricas se le denomina lámina.

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina
se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa
20 octaédrica). Si solo están ocupados dos tercios de las
posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se
denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión dominante).

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas,
micas, etc.), las láminas no son eléctricamente neutras
25 debido a las sustituciones, de unos cationes por otros de
distinta carga. El balance de cargas se mantiene por la
presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente
entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por
ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como

5 en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na
10 y K) o alcalinotérreos (Mg y Ca).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación paralela a las
15 láminas.

Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Las propiedades fisicoquímicas derivan principalmente de: su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior
20 a 2 μm), su morfología laminar (filosilicatos), las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una
25 parte, un valor elevado del área superficial y, a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos

5 polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/liquido.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado
10 variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se le conoce como capacidad de intercambio catiónico que es también la base para la aplicación en la formulación del
15 fertilizante granulado.

Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más
20 el área de la superficie interna (en el caso de que esta existe) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g . Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende
25 directamente de esta propiedad.

- Caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$
- Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$
- Halloisita hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$

- 5 •Hita hasta 50 m²/g
- Montmorillonita 80-300 m²/g
- Sepiolita 100-240 m²/g
- Paligorskita 100-200 m²/g

10 **Capacidad de Intercambio Cationico.**

Es una propiedad fundamental de las esmectitas para intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares o en otros espacios interiores de las estructuras; por otros

15 existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio cationico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas

20 cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes :

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura
 - Enlaces insaturados en los bordes y superficies
- externas
- 25 •Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica

5 del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20% de la carga total de la lámina.

10

Ventajas

Como principal ventaja, los sideróforos presentes en la composición de la presente invención actúan como agentes quelantes del Hierro (Fe), capaces de secuestrar éste en presencia de otros metales y reducirlo de su forma Fe^{3+} a
15 Fe^{2+} , una forma mucho más soluble y aprovechable para la nutrición de las plantas.

En la presente invención se utilizan arcillas como: caolinita, esmectita (montmorillonita), mica, hematita, talco y/o ortoclasa, como material soporte, las que gracias
20 a sus cargas tienden a unirse al ser humedecidas. Cabe hacer mención que el proceso de aglomeración (o granulado) se realiza en un plato peletizador.

Durante la aplicación del fertilizante, tiene lugar la disociación de los cationes, que debido a la carga de
25 las arcillas son adsorbidos. Es necesario resaltar que las arcillas tienen una capacidad de intercambio catiónico de 10 a 200 me/100 g como se vio anteriormente gracias a sus cargas negativas. Esto ayuda a que la misma arcilla retenga los

5 cationes Fe^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} y Cu^{++} y que sean intercambiados por cationes H^{+} que se encuentran en la superficie de la raíz de las planta. Debido a esto, la mezcla de materiales se convierte en un fertilizante altamente asimilable.

Cabe mencionar que aunque la arcilla mezclada con los
10 sulfatos de zinc, manganeso, cobre y ferroso tienen una gran capacidad de aglomeración, el uso de un aglomerante como hidróxido de calcio es esencial para conferir al gránulo una mayor dureza entre 1.9 y 2.3 kg/cm^2 y hacer que este no se pulverice al momento de ser mezclado con otros
15 fertilizantes y facilitar su aplicación. El fertilizante tiene una baja concentración de humedad (2 al 6%) lo que permite que pueda ser mezclado también con fertilizantes higroscópicos como la urea, hasta en una relación de 1:1 sin problemas que puedan afectar sus características físicas.

20 Otra ventaja que tiene el producto desarrollado es que gracias a la disolución progresiva de sus componentes le permite actuar durante gran parte del ciclo de un cultivo; es decir, al contacto con el agua los componentes se disuelven gradualmente.

5

Ejemplos

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de ilustrar la invención, no de limitarla. Cualquier variación por los expertos en la técnica, caen dentro del alcance de la misma.

10

Ejemplo 1

Para producir una tonelada del fertilizante granulado se mezclan 100 kg de sulfato ferroso monohidratado, 200 kg de sulfato de zinc monohidratado, 28 kg de sulfato de cobre heptahidratado, 5 kg de sulfato de manganeso monohidratado, 15 1 kg de hidróxido de calcio, 500 kg de sideróforos y 164 kg de arcilla pulverizada, hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla se vacía en un plato peletizador a un flujo de 17 kg/min. El plato tiene un diámetro de 1.8 m, con un ángulo de inclinación de 37 ° y gira a 38 rpm, la mezcla en el plato se rocía con agua a un flujo de 1.25 lt/min. Los gránulos 20 formados se alimentan a un horno rotatorio de 3 secciones, calentado por un quemador que es alimentado con una mezcla de hidrocarburos predominando el metano. En su interior el horno alcanza una temperatura de 100°C en la primera 25 sección, la que disminuye hasta 57°C en la última sección, para obtener una humedad final del producto alrededor del 3%. Los gránulos de fertilizante después son cribados a través de las mallas de abertura 2.3 (malla 8) y 4.0 mm (malla 5).

5 El producto que atraviesa la malla 5 y es retenido en la malla 8 es un producto de 2.3 a 4.0 milímetros de diámetro que estará listo para ser envasado y distribuido. Los tamaños menores que atraviesan la malla 8 son alimentados de nuevo al mezclador y reprocesados. Los tamaños mayores se muelen
10 y también se reprocesan alimentándolos de nuevo al mezclador.

El fertilizante granulado obtenido puede aplicarse de 20-40 Kg/Ha en hortalizas y gramíneas y 100-200 gr/árbol en caso de frutales. En suelos donde los cultivos establecidos se encuentren con bajos niveles de fertilidad y un pH
15 alcalino .

Ejemplo 2

Para producir una tonelada del fertilizante granulado se mezclan 150 Kg de sulfato ferroso monohidratado, 29 kg de
20 sulfato de zinc monohidratado, 24 kg de sulfato de cobre pentahidratado, 42 kg de sulfato de manganeso, 54 kg de óxido de magnesio, 132 kg de sulfato de calcio, 89 kg de azufre, 2 kg de hidróxido de calcio, 1 kg de sideróforos y 477 kg de arcillas pulverizadas, se mezclan hasta obtener una mezcla
25 homogénea. La mezcla se vacía en un plato peletizador a un flujo de 12.5 kg/min. El plato tiene un diámetro de 1.8 m, con un ángulo de inclinación de 37° y gira a 38 rpm, la mezcla en el plato se rocía con la mezcla de agua e hidróxido de calcio con un flujo de 1.25 lt/min. Los gránulos formados

5 se alimentan a un horno rotatorio de 3 secciones, calentado por un quemador que es alimentado con una mezcla de hidrocarburos predominando el metano. En su interior el horno alcanza una temperatura de 100 °C en la primera sección, la que disminuye hasta 57 °C en la última sección,
10 para obtener una humedad final del producto alrededor del 3%. Los gránulos de fertilizante después son cribados a través de las mallas de abertura 2.3 (malla 8) y 4.0 mm (malla 5).

El producto que atraviesa la malla 5 y es retenido en la
15 malla 8 es un producto de 2.3 a 4.0 milímetros de diámetro que estará listo para ser empacado y distribuido. Los tamaños menores que atraviesan la malla 8 son alimentados de nuevo al mezclador y reprocesados. Los tamaños mayores se muelen y también se reprocesan alimentándolos de nuevo al mezclador.

20 El fertilizante granulado obtenido puede aplicarse de 20-40 kg/ Ha en hortalizas y gramíneas y 200-400 gr/árbol en caso de frutales. En suelos donde los cultivos establecidos se encuentren con bajos niveles de fertilidad y con pH alcalino .

5

Reivindicaciones

"Habiéndose descrito la invención como antecede, se reclama como propiedad lo contenido en las siguientes reivindicaciones" .

1. Una composición fertilizante a base de arcillas
10 minerales a las que se le adicionan micronutrientes y nutrientes secundarios, además de la adición de Sideróforos para la nutrición de cultivos de interés agrícola.

2. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende :

- 15 a) Hierro,
b) Zinc,
c) Manganeseo,
d) Boro,
e) Cobre,
20 f) Molibdeno,
g) Azufre,
h) Calcio,
i) Magnesio,
j) Sideróforos y,
25 k) Arcillas minerales

3. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende :

- a) Hierro de 5 a 30%,
b) Zinc de 1 a 20%,
30 c) Manganeseo de 0.1 a 10%,

- 5 d) Boro de 1 a 10%,
 e) Cobre de 0.1 a 10%
 f) Molibdeno 0.1 a 10%,
 g) Azufre de 1 a 10%,
 h) Calcio de 1 a 10%,
10 i) Magnesio de 1 a 10%
 j) Sideróforos de 1 a 50% y
 k) Arcillas minerales de 30 a 60%.

Todo esto adicionado dentro de los rangos establecidos debe sumar el 100%

- 15 4. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque los porcentajes peso están basados en el peso total del fertilizante donde el hierro se presenta como Sulfato Ferroso Monohidratado, el zinc como Sulfato de Zinc Monohidratado, el cobre como Sulfato de Cobre Pentahidratado, el manganeso como un Sulfato de Manganeso, el azufre como Azufre elemental y el calcio como Sulfato de Calcio.

- 25 5. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la arcilla mineral puede ser una mezcla de arcillas caolinitica, esmectita (montmorillonita), mica, hematita, talco- y ortoclasa.

- 30 6. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque los sideróforos pueden ser catecoles, hidroxamatos, α -hidroxi-carboxilatos, mixtos y/o una combinación de estos.

- 5 7. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque los sideróforos pueden ser obtenidos a través de síntesis microbiana (productos de bacterias, hongos y/o levaduras) o bien a través de síntesis química.
- 10 8. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque los Sideróforos son agentes quelantes de hierro, capaces de secuestrar este en presencia de otros metales y reducirlo de su forma Fe^{3+} a Fe^{2+} , una forma mucho más soluble y aprovechable para las
- 15 plantas.
9. Una composición fertilizante de conformidad con la reivindicación 1, caracterizada porque la presentación del producto es en forma granulada de 2.3 a 4.0 milímetros, tamaño apropiado para poder ser utilizado ya sea mezclado
- 20 con otros fertilizantes o de forma individual. Cuenta con una dureza entre 1.9 a 2.3 kg/cm², suficiente para soportar el manejo posterior, durante la preparación del mismo y el mezclado con otros nutrientes.
10. Una composición fertilizante de conformidad con la
- 25 reivindicación 1, caracterizada porque las condiciones de preparación hacen que el material soporte el manejo durante la preparación.
11. Una composición fertilizante de conformidad con la
- 30 reivindicación 1, caracterizada porque las arcillas minerales al ser mezcladas con otros nutrientes tiene una baja degradación a polvo y tienen además la capacidad de ser

5 100% soluble, característica que le permite poder llegar a
las raíces de las plantas.

10

15

20

1/1

Figura 1

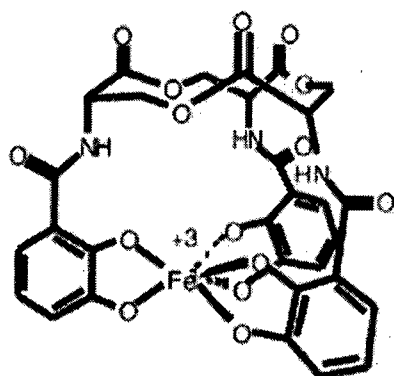
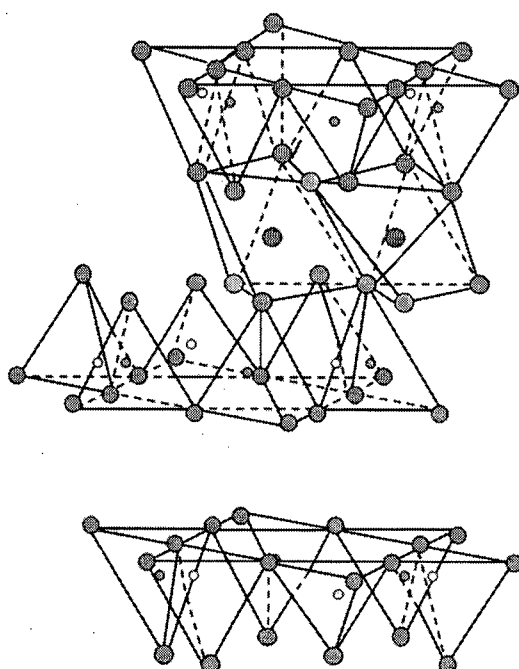


Figura 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/MX2015/000024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C05D9/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MX 2008014315 A (MEZCLAS Y FERTILIZANTES S. A.) 06/10/2009, claims	1-11
Y	ES 2234417 A1 (PROBELTE S. A.) 16/06/2005, claims	1-11
A	WO 2004035507 A1 (MEZCLAS Y FERTILIZANTES S.A.) 29/04/2004, claims	1-11
A	CN 102827794 A (UNIV HARBIN NORMAL) 19/12/2012, abstract, EPOQUENET	1-11
A	CN 102827793 A (UNIV HARBIN NORMAL) 19/12/2012, abstract, EPOQUENET	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18/08/2015

Date of mailing of the international search report
(02.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
I. Rueda Molíns

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493279

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2015/000024

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
MX2008014315 A	06.10.2009	NONE	
-----	-----	-----	-----
ES2234417 A1	16.06.2005	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO2004035507 A1	29.04.2004	US20071 19222 A1	31.05.2007
		US8017158 B2	13.09.2011
		MXGT04000012 A	27.03.2006
		AU2002348626 A1	04.05.2004
-----	-----	-----	-----
CN102827794 A	19.12.2012	CN102827794B B	25.09.2013
-----	-----	-----	-----
CN102827793 A	19.12.2012	CN102827793B B	16.04.2014
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/MX2015/000024

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C05D9/00 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C05D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, BIOSIS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
Y	MX 2008014315 A (MEZCLAS Y FERTILIZANTES, S.A.) 06/10/2009, reivindicaciones	1-11
Y	ES 2234417 A1 (PROBELTE S. A.) 16/06/2005, reivindicaciones	1-11
A	WO 2004035507 A1 (MEZCLAS Y FERTILIZANTES, S.A.) 29/04/2004, reivindicaciones	1-11
A	CN 102827794 A (UNIV HARBIN NORMAL) 19/12/2012, resumen, recuperado de EPOQUENET [recuperado el 18/08/15]	1-11
A	CN 102827793 A (UNIV HARBIN NORMAL) 19/12/2012, resumen, recuperado de EPOQUENET [recuperado el 18/08/15]	1-11

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos **IHI** Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"¿fe"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
18/08/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
02 Septiembre 2015 (02.09.2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. Rueda Molíns
N° de teléfono 91 3493279

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/MX2015/000024

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
MX2008014315 A	06.10.2009	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
ES2234417 A1	16.06.2005	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
WO2004035507 A1	29.04.2004	US20071 19222 A1	31.05.2007
		US8017158 B2	13.09.2011
		MXGT04000012 A	27.03.2006
		AU2002348626 A1	04.05.2004
-----	-----	-----	-----
CN102827794 A	19.12.2012	CN102827794B B	25.09.2013
-----	-----	-----	-----
CN102827793 A	19.12.2012	CN102827793B B	16.04.2014
-----	-----	-----	-----