



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/01/04
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2011/07/07
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2012/07/03
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2011/050011
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2011/080496
(30) Priorité/Priority: 2010/01/04 (FR1050009)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C05B 1/02* (2006.01),
C05B 1/04 (2006.01), *C05B 11/04* (2006.01),
C05B 17/00 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
TIMAC AGRO INTERNATIONAL, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
ERRO, JAVIER, ES;
BAIGORRI, ROBERTO, ES;
GARCIA-MINA, JOSE, ES;
YVIN, JEAN-CLAUDE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSES PHOSPHATES ET LEUR UTILISATION EN TANT QU'ENGRAIS
(54) Title: PHOSPHATE COMPOUNDS AND USE THEREOF AS FERTILISER

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne des composés phosphatés obtenus selon un procédé comprenant la réaction d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, principalement d'origine végétale, éventuellement en présence d'un acide minéral ou d'un acide organique, ladite source organique possédant au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants. Les composés de l'invention sont utiles pour la préparation d'engrais.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/080496 A1

(43) Date de la publication internationale
7 juillet 2011 (07.07.2011)

(51) Classification internationale des brevets :
C05B 1/02 (2006.01) *C05B 11/04* (2006.01)
C05B 1/04 (2006.01) *C05B 17/00* (2006.01)

(74) Mandataires : **THIBAUT, Jean-Marc** et al.; Cabinet
Beau de Loménie, 51 Avenue Jean Jaurès, B. P. 7073,
F-69301 Lyon Cedex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/050011

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

(22) Date de dépôt international :
4 janvier 2011 (04.01.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1050009 4 janvier 2010 (04.01.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
TIMAC AGRO INTERNATIONAL [FR/FR]; 27
avenue Franklin Roosevelt, F-35400 Saint Malo (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ERRO,**
Javier [ES/ES]; Pedro Axular n°2, 1B, E-31008
Pamplona (ES). **BAIGORRI, Roberto** [ES/ES]; Avda.
Ugarrandia 9 - 2°B, E-31620 Huarte/uharte (ES).
GARCIA-MINA, José [ES/ES]; Finca Zubiarte,
E-31170 Iza (ES). **YVIN, Jean-Claude** [FR/FR]; 3 rue
Gabriel Desgres, F-35400 Saint Malo (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PHOSPHATE COMPOUNDS AND USE THEREOF AS FERTILISER

(54) Titre : COMPOSES PHOSPHATES ET LEUR UTILISATION EN TANT QU'ENGRAIS

(57) Abstract : The invention relates to phosphate compounds obtained according to a method including reacting an insoluble phosphate source with an organic source, mainly of plant origin, optionally in the presence of a mineral acid or an organic acid, said organic source including at least 10% of complexing functional groups. The compounds according to the invention can be used to prepare fertiliser.

(57) Abrégé : L'invention concerne des composés phosphatés obtenus selon un procédé comprenant la réaction d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, principalement d'origine végétale, éventuellement en présence d'un acide minéral ou d'un acide organique, ladite source organique possédant au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants. Les composés de l'invention sont utiles pour la préparation d'engrais.



WO 2011/080496 A1

COMPOSÉS PHOSPHATÉS ET LEUR UTILISATION EN TANT QU'ENGRAIS

La présente invention concerne des composés phosphatés ainsi que leur utilisation en tant qu'engrais dans le domaine agronomique.

5 Le phosphore est un macronutriment important pour les plantes qui peut représenter jusqu'à 0,2 % de la matière sèche.

C'est un composant de molécules clefs telles que les acides nucléiques, les phospholipides et l'ATP. Le phosphore inorganique est également impliqué dans le contrôle de diverses réactions enzymatiques ainsi que dans la régulation de
10 nombreuses voies métaboliques.

Par conséquent, les plantes ne peuvent se développer sans un apport minimum en phosphore.

Après l'azote, le phosphore est le second macronutriment le plus fréquemment limitant pour la croissance des plantes.

15 Même si dans un sol la concentration totale en phosphore est généralement importante, il est souvent présent sous des formes non disponibles, ou sous des formes qui ne sont disponibles qu'en dehors de la rhizosphère. En général, ces formes sont des phosphates de fer et des phosphates d'aluminium dans les sols acides, et des phosphates de calcium dans les sols calcaires.

20 En l'absence de fertilisation, le re-largage rapide de phosphore dans les sols est très souvent insuffisant pour supporter le développement de plantes agronomiques. Dans les sols fertilisés, plus de 80 % du phosphore se retrouve immobilisé et non disponible pour les plantes, à cause de son adsorption, de sa précipitation et/ou de sa conversion sous forme organique.

25 De nombreuses études ont mentionné l'étroite relation entre la biodisponibilité du phosphore dans les sols et la concentration en matière organique du sol (MOS). D'autres études ont montré le bénéfice des amendements organiques (AO) à la fois pour la disponibilité du phosphore et son absorption par la plante dans différents types de sols.

30 La matière organique du sol (MOS) et les amendements organiques (AO) agissent sur la dynamique phosphore du sol notamment par l'augmentation des activités microbienne et enzymatique du sol mais d'autres mécanismes plus directs des MOS et AO peuvent également jouer un rôle important dans leur action sur la dynamique du phosphore du sol.

Ainsi, l'efficacité des mélanges de phosphate et de matière organique pour améliorer la disponibilité du phosphore est à l'origine de nombreux travaux. Par exemple, différents documents brevet décrivent le mélange d'engrais phosphatés, principalement des superphosphates, avec des matières organiques ou des substances humiques (US 3617237 ; US 7001869, RU 2108996 ; CN1212249).

En général, ces documents décrivent un mélange physique des matières organiques ou des substances humiques avec des engrais phosphatés qui sont déjà préparés, préalablement à ce mélange.

Ces mélanges possèdent certes des effets bénéfiques sur la disponibilité du phosphore mais ils ne sont pas entièrement satisfaisants. En effet, parmi les différents mécanismes qui permettent de protéger le phosphore de la rétrogradation dans les sols, la formation de complexes phospho-organiques stables représente l'un des plus efficaces. Or, les engrais phosphatés décrits dans l'art antérieur ne sont pas réellement constitués par de tels complexes et agissent par d'autres mécanismes qui sont indirects et donc moins efficaces (Delgado, A. *et al.*, 2002, *Plant Soil*, 245, 277-286).

C'est dans ce contexte que les Inventeurs se sont fixé comme objectif de préparer des composés phosphatés qui permettent de fournir du phosphore avec une disponibilité améliorée.

D'une manière générale, les engrais phosphatés sont produits par addition d'acide(s) sur une source de phosphate insoluble (se présentant généralement sous la forme de roches phosphatées broyées ou pulvérisées).

En fonction de l'acide ou mélange d'acides utilisé, différents engrais phosphatés sont obtenus :

- si de l'acide sulfurique est utilisé, il y a formation de composés dits superphosphates simples ou normaux (SSP) qui se caractérisent par une teneur en P_2O_5 de 16 à 22 % ;
- si de l'acide phosphorique est utilisé, il y a formation de composés dits triple superphosphates (TSP), qui contiennent de 43 à 48 % de P_2O_5 ;
- si un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique est utilisé, des engrais phosphatés dits double superphosphates (DSP) sont obtenus qui contiennent de 28 % à 35 % en P_2O_5 .

D'autres acides peuvent également être utilisés, mais de façon moins fréquente. Il s'agit par exemple de l'acide nitrique qui conduit à la formation de nitro-phosphates.

Les Inventeurs ont découvert, de façon inattendue, que la présence de composés complexants extraits à partir de matière organique, et en particulier la présence de substances humiques, lors de la réaction d'attaque acide d'une source de phosphate insoluble permet d'obtenir des composés phosphatés dans lesquels le phosphate reste soluble même s'il est concentré.

Dans les composés préparés selon l'invention, le phosphate est présent sous une forme qui est directement disponible et utilisable par les plantes. Ainsi, les composés phosphatés selon l'invention contiennent du phosphate protégé de la rétrogradation. L'invention trouve donc une application toute particulière pour la préparation d'engrais phosphatés qui sont préparés par attaque acide d'une source de phosphate insoluble.

Les Inventeurs ont en effet montré que l'avantage principal des composés organo-phosphatés préparés selon l'invention réside dans le fait que ce procédé permet la formation de complexes organo-calcium-phosphate stables. Ces complexes sont des associations supramoléculaires composés de macromolécules organiques qui sont liées au phosphate par la formation de ponts calciques. Ainsi, la présence d'entités organiques complexantes permet de protéger le phosphate de la précipitation par formation de sels insolubles dans l'eau avec le fer, l'aluminium ou le calcium.

Le document CN 1223986-1999 décrit la réaction simultanée de roches phosphatées avec l'acide sulfurique et un résidu organique riche en lysine (produit issu de la fabrication de lysine). Cependant, du fait de la présence importante de lysine et d'analogues d'amine dans le résidu organique utilisé dans la réaction, le groupe amine terminal forme des ponts (ou amides) avec les groupes carboxyliques de la matière organique, ce qui bloque les sites de complexation et empêche la formation de complexes organo-calcium-phosphate (ceci est décrit par Terashima *et al.*, 2007, *Chemosphere*, 69, 240-246).

La présente invention est mise en œuvre pour la préparation de composés phosphatés à partir d'une source insoluble de phosphore et de préférence de roches phosphatées. Par exemple, l'invention permet l'obtention de composés phosphatés tels que les nitro-phosphates, les superphosphates simples, doubles ou triples.

Selon un premier aspect, la présente invention a donc pour objet des composés phosphatés qui sont susceptibles d'être obtenus, , voire obtenus ou directement obtenus, selon un procédé de préparation comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique,

éventuellement en présence d'un ou plusieurs acide(s) minéral(minéraux) ou d'un ou plusieurs acide(s) organique(s), caractérisés en ce que ladite source organique est constituée de :

5 a) matière organique brute choisie parmi la lignite, la léonardite, la tourbe, les composts végétaux, les lignosulfonates ne contenant pas de cations monovalents et les algues, qui est prétraitée par une étape d'activation consistant à libérer au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants présents dans les composés organiques, ou

10 b) composés organiques extraits de la lignite, la léonardite, la tourbe, de composts végétaux, de lignosulfonates contenant des cations monovalents ou d'algues, et qui possèdent au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants libres.

Dans les composés obtenus selon ce procédé de préparation, le phosphate est protégé de la rétrogradation du fait de la formation de complexes organo-calcium-phosphate stables qui ne peuvent pas être obtenus si les composés organiques à 15 capacité complexante ne sont pas préalablement traités pour libérer les groupes fonctionnels complexants présents dans la matière organique utilisée. Dans ces complexes organo-calcium-phosphate, le phosphate est protégé notamment de la réaction avec le fer, l'aluminium ou le calcium par exemple qui conduit à la synthèse 20 de composés phosphatés qui précipitent et qui sont non-utilisables directement par les plantes.

Selon la présente invention, on entend par groupes fonctionnels complexants tout groupe fonctionnel apte à former des complexes avec les métaux. Ces groupes fonctionnels complexants sont des groupes carboxyliques, phénoliques et 25 hydroxyliques par exemple.

Le nombre ou la proportion de groupes fonctionnels complexants libres peut être mesuré(e) par différentes techniques bien connues de l'homme du métier, comme par exemple par potentiométrie ou par gravimétrie. Par exemple, les groupes fonctionnels complexants carboxyliques peuvent être dosées par la 30 méthode potentiométrique qui permet de déterminer, par exemple l'acidité libre résiduelle de composés organiques en solution correspondant à l'acidité titrable par l'hydroxyde de sodium jusqu'au pH du point équivalent. Elle est obtenue en traçant la courbe de titration de ladite solution organique par une solution titrée d'hydroxyde de sodium et en déterminant à partir de cette courbe le volume 35 équivalent de solution titrante. Cette méthode est notamment décrite par Dr.

William Horwitz et Dr. George Latimer, dans « *The 18th Edition, Revision 3, Official Methods of AnalysisSM* (AOAC), 2007, Jr. Editors ».

La présente invention se distingue donc des composés phosphatés de l'art antérieur obtenus notamment par mélange simultané de matière organique brute (non soumise à un pré-traitement ou étape d'activation), de roche phosphatée et d'acide ou du mélange préalable de la roche phosphatée et de la matière organique suivi de l'ajout de l'acide. La mise en œuvre de ces procédés ne permet pas de conduire à la formation de complexes organo-calcium-phosphate car les groupes fonctionnels complexants des composés présents dans la matière organique ne sont pas libres pour réagir et permettre la formation de ces complexes qui protègent le phosphate de la rétrogradation.

Dans le cadre de l'invention, l'utilisation de matière organique brute, c'est-à-dire telle qu'elle se présente à l'état naturel, nécessite une étape de pré-traitement afin de libérer les groupes fonctionnels complexants des composés organiques et permettre la formation de complexes organo-calcium-phosphate lors de la réaction avec le phosphate insoluble (cas a)). En effet, ces groupes fonctionnels complexants sont, dans la matière organique à l'état naturel, bloqués par la formation de complexes métalliques ou de liaisons ou interactions inter-groupes, telles que des ponts hydrogènes ou des effets hydrophobes. Ce pré-traitement peut ainsi être qualifié d'étape d'activation de la matière organique brute pour obtenir une source organique complexante, prête à réagir avec la source de phosphate insoluble.

La libération des groupes fonctionnels complexants qui est réalisée lors de l'étape d'activation par destruction des complexes métalliques ou des liaisons inter-fonctionnelles et obtenir au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants libres, peut être effectuée à l'aide d'un acide, minéral ou organique, ou d'un mélange de ces acides, ou d'une solution alcaline qui est éventuellement additionnée d'un agent chélatant tel que les pyrophosphates, les chélates de synthèse (EDTA, DTPA), et similaires.

Ainsi, dans le cas de l'utilisation d'une source organique à l'état brut (cas a)), les composés phosphatés de l'invention peuvent être définis comme étant susceptibles d'être obtenus, voire obtenus ou directement obtenus, par un procédé de préparation comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, éventuellement en présence d'un acide minéral ou d'un acide organique, caractérisés en ce que ladite source organique est constituée de matière organique à l'état brut choisie parmi la lignite, la léonardite, la

tourbe, les composts végétaux, les lignosulfonates ne contenant pas de cations monovalents et les algues, et qu'elle est prétraitée à l'aide d'un acide, minéral ou organique, ou d'une solution alcaline qui est éventuellement additionnée d'un agent chélatant, afin de libérer au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants présents dans les composés organiques.

Parmi les acides qui peuvent être utilisés pour l'activation de la matière organique brute, on peut notamment citer :

- les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou leurs mélanges, de préférence l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou leurs mélanges ;
- les acides organiques tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide acétique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide malique, l'acide fumarique, l'acide tartrique, l'acide pyruvique, l'acide oxaloacétique, l'acide cétogluconique, l'acide butyrique, l'acide propanoïque ou leurs mélanges, de préférence l'acide oxalique, l'acide citrique ou leurs mélanges.

Parmi les solutions alcalines qui peuvent être utilisées pour l'activation de la matière organique brute, on peut notamment citer l'hydroxyde de sodium, d'ammonium ou de potassium ou leurs mélanges. Cette solution alcaline peut éventuellement être utilisée en présence d'un agent chélatant tel que les pyrophosphates, les chélates de synthèse (EDTA, DTPA), et similaires.

Pour réaliser l'activation de la matière organique brute avant de procéder à la réaction par attaque acide de la source de phosphate insoluble, on peut également par exemple réaliser tout d'abord une suspension de la matière organique dans de l'eau, puis la mélanger avec l'acide (sulfurique, phosphorique, etc) ou la solution alcaline.

Au cours de cette étape d'activation de la matière organique brute, la température est généralement comprise entre environ 5 °C et environ 100 °C, de préférence entre environ 10 °C et environ 60 °C, et de préférence encore entre environ 20 °C et environ 40 °C. Par ailleurs, la réaction est pratiquée pendant un minimum de 1 minute, de préférence pendant au moins 5 minutes environ, et de manière particulièrement préférée pendant au moins 15 minutes.

L'étape d'activation conduit à l'obtention d'une matière organique dite « activée » qui contient des composés dont au moins 10 % des groupes fonctionnels complexants sont libres. Ces groupes fonctionnels sont avantageusement choisis parmi les groupes carboxyliques, les groupes phénoliques

et les groupes hydroxyliques. De préférence, les composés obtenus contiennent au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants libres.

Après activation et avant de procéder à la réaction par attaque acide de la source de phosphate insoluble, la matière organique pourra donc se présenter sous
5 forme liquide, par exemple sous la forme d'une solution ou d'une suspension contenant la matière organique et le solvant d'activation, ou bien sous forme solide si on sèche par exemple la matière organique une fois « activée ».

Conformément à la présente invention, les composés phosphatés peuvent ainsi être obtenus par un procédé qui comprend différentes étapes en fonction de la
10 forme sous laquelle se présente la source organique qui est utilisée.

Lorsque la source organique utilisée est constituée de matière organique à l'état brut, c'est-à-dire telle qu'elle se présente à l'état naturel, on procède, préalablement à la réaction d'attaque acide avec la source de phosphate insoluble, à une libération des groupes fonctionnels complexants présents dans la matière
15 organique (cas a)).

Lorsque la source organique utilisée pour mettre en œuvre l'invention n'est pas de la matière organique brute, mais consiste en des composés organiques qui ont été extraits d'une matière organique brute et dont au moins 10 %, et de préférence au moins 30 % des groupes fonctionnels complexants sont déjà libres,
20 l'étape d'activation préalable de la source organique utilisée pour préparer les composés phosphatés selon l'invention n'est dans ce cas pas nécessaire puisque les groupes fonctionnels complexants sont déjà libres (cas b)).

Par exemple, des composés qui contiennent environ 30 % de groupes carboxyliques, 15 % de groupes phénoliques et 10 % de groupes alcooliques (ou
25 hydroxyliques) peuvent être utilisés pour la mise en œuvre de l'invention.

Des composés organiques de ce type peuvent être disponibles dans le commerce, comme par exemple des humates de potassium ou de sodium commercialisés sous la dénomination Fortehum®, ou des lignosulfonates à cations monovalents commercialisés sous la dénomination Novibond® ou Borresperse® ;
30 de tels produits contiennent au moins 70 % de groupes fonctionnels complexants libres.

Par conséquent, l'utilisation de toute source organique, principalement d'origine végétale, brute ou non, qui contient des composés qui possèdent au moins 10 % de groupes fonctionnels complexants aptes à former des complexes avec les

métaux, peut être utilisée pour préparer les composés phosphatés de la présente invention.

Les lignosulfonates ou lignine sulfonatée (ou sulfonée) (N° CAS 8062-15-5) sont des polymères polyélectrolytes anioniques hydrosolubles qui sont des sous-
5 produits issus de la production de la pâte de bois qui utilise de la pâte au bisulfite.

Concernant l'utilisation de lignosulfonates, l'étape d'activation sera ou non mise en œuvre en fonction de la nature exacte de ces composés. En effet, l'étape d'activation n'est pas nécessaire pour les lignosulfonates dont les groupes complexants sont libres, à savoir les lignosulfonates à cations monovalents comme
10 par exemple les sels inorganiques de sodium, potassium, ammonium alors que l'utilisation des autres types de lignosulfonates, comme par exemple les sels inorganiques de calcium ou de fer, nécessitera de mettre en œuvre une étape d'activation préalablement à la réaction avec le phosphate insoluble.

Les algues qui peuvent être utilisées en tant que source organique dans le
15 procédé de l'invention sont notamment les algues de type Phéophycées, Rhodophycées ou Chlorophycées, dont la biomasse disponible est largement accessible. Ces algues peuvent être utilisées sous forme de poudre sèche obtenue après séchage et broyage d'algues préalablement séchées, sous forme de pâte humide obtenue après broyage, micro-broyage et/ou micro-éclatage d'algues
20 fraîches, et/ou sous forme d'extrait aqueux obtenu par hydrolyse basique ou acide d'algues, sèches ou fraîches ; cette étape d'hydrolyse étant réalisée en présence ou en l'absence d'agents complexants, permet de libérer les groupes fonctionnels complexants de la matière organique d'origine algale.

De préférence, la source organique utilisée dans le cadre de la présente
25 invention est d'origine végétale.

Les sources organiques les plus ordinaires telles que la tourbe, la léonardite, la lignite et les composts végétaux sont de préférence utilisées dans le cadre de la présente invention, que ce soit à l'état brut (cas a)) ou en tant que matière organique de laquelle sont extraits les composés organiques dont les groupes
30 fonctionnels complexants sont libres (cas b)). Ces matières organiques sont particulièrement préférées en tant que source organique en général (cas a) et/ou cas b)) car elles sont notamment riches en substances humiques, et en particulier en acides humiques. Ainsi, on utilisera de préférence de la matière organique brute de laquelle sont extraits les composés organiques utilisés qui contient au moins 5 %
35 de substances humiques, de préférence au moins 10 % de substances humiques et

de manière particulièrement préférée au moins 40 % d'acides humiques (pourcentages exprimés en matière sèche).

La source organique préférée selon l'invention est la tourbe.

Ces matières organiques peuvent être utilisées brutes dans le cadre de l'invention, et devront dans ce cas subir l'étape d'activation avant d'être utilisées pour préparer les composés phosphatés de l'invention (cas a)). Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, on utilise de la tourbe à l'état brut en tant que source organique naturelle contenant des substances humiques, et en particulier des acides humiques.

Des substances humiques extraites de ces matières organiques peuvent également être utilisées sans nécessité d'une activation préalable à leur utilisation dans la réaction objet de la présente invention, du moment que le procédé d'extraction conduit à la libération des groupes fonctionnels complexants présents dans les substances humiques (cas b)). Les substances humiques peuvent notamment être extraites et éventuellement purifiées par des procédés bien connus de l'homme du métier (Stevenson, 1994, *Humus Chemistry*, Deuxième Edition, Wiley, New York).

Les substances humiques (SH) sont des polymères pigmentés qui constituent les éléments principaux de l'humus qui représente la matière organique naturelle du sol (MOS), de l'eau et des dépôts organiques géologiques tels que les sédiments des lacs, les tourbes, les lignites et les schistes. Elles sont en grande partie responsables de la couleur brune des débris des plantes décomposées et contribuent également à la couleur brun noir de la surface des sols. Les SH sont donc des composants très importants du sol car elles affectent ses propriétés physiques et chimiques et augmentent la fertilité du sol. Dans les systèmes aqueux, tels que les rivières, environ 50 % des matières organiques dissoutes sont des SH qui affectent le pH et l'alcalinité.

Les SH sont des mélanges complexes et hétérogènes de matériaux polydispersés formés par des réactions chimiques et biochimiques au cours de la décomposition et la transformation des plantes et des restes microbiens, qui résultent d'un procédé connu sous le nom d'humification. La lignine des plantes et ses produits de transformation, ainsi que les polysaccharides, la mélanine, la cutine, les protéines, les lipides, les acides nucléiques, les fines particules de résidus de carbonisation, sont des composés importants qui participent à ce procédé d'humification.

De composition hétérogène et complexe, ces substances peuvent être subdivisées en trois principales fractions, les acides humiques (AH ou AHs), les acides fulviques (AF ou AFs) et l'humine, et en sous-fractions (acide glucique, acide ulmique, acide apocrénique, acide hymatomelanique etc) en fonction de différents critères tels que leur acidité, leur couleur, leur solubilité, etc.

Le schéma suivant est une représentation des propriétés physico-chimiques des substances humiques selon Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry*, Deuxième Edition, Wiley, New York.

10

Substances humiques

Acides fulviques		Acides humiques		Humine
Jaune clair	Brun jaune	Brun foncé	Gris-noir	Noir
_____ augmentation de l'intensité de couleur _____→				
_____ augmentation du degré de polymérisation _____→				
2000	_____ augmentation du poids moléculaire _____			300 000 →
45 %	_____ augmentation du contenu en carbone _____			62 % →
48 %	_____ diminution du contenu en oxygène _____			30 % →
1400	_____ diminution en échange d'acidité _____			500 →
_____ diminution du degré de solubilité _____→				

Les SH contiennent des groupes aromatiques et polyaromatiques (y compris des hétéroatomes) et des liaisons doubles C=C conjuguées dans des résidus aliphatiques, des groupes acides, principalement des groupes phénoliques et carboxyliques, des carbonyles et des sucres. Elles contiennent également des radicaux libres stables. Le poids moléculaire des SH est compris entre 2 000 et 300 000 Daltons.

La distribution des principaux éléments des SH, obtenue par analyse élémentaire, est la suivante : C (35-60 %) ; O (30-50 %) ; H (3-8 %) ; N (0,3-4 %) ; S (0,1-4 %). La distribution des groupes fonctionnels et domaines structuraux analysée par RMN-¹³C et exprimée en % de carbone total est la suivante : aliphatiques insaturés (5-50 %) ; N-alkyl methoxyl (0,5-15 %) ; glucides (10-50 %) ; aromatiques (5-50 %) ; carboxyliques (5-30 %) ; cétoniques (1-15 %) ; phénol (3-10 %).

Si la structure et les propriétés précises d'un échantillon donné de SH dépend de la source du sol et de l'eau et des conditions spécifiques d'extraction, les propriétés moyennes des AH, AF et de l'humine d'origines différentes sont néanmoins remarquablement similaires.

5 Les SH peuvent être extraites des matières organiques (tourbe, léonardite, sols, composts de déchets animaux et végétaux...) à l'aide d'un agent alcalin tel que l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de potassium (KOH). L'extrait organique alcalin ainsi obtenu peut ensuite être séparé par acidification en AH (solubles dans l'eau à pH alcalin mais insoluble à pH acide), en AF (solubles dans
10 l'eau quelles que soient les valeurs de pH), et en humine (résidu insoluble dans l'eau quel que soit le pH). En effet, contrairement aux AF, les AH précipitent suite à l'ajout d'un acide fort (par exemple ajusté à pH 1 avec HCl). L'humine ne peut pas être extraite, ni avec une base forte, ni avec un acide fort. Les AH peuvent aussi être à nouveau séparés en AH gris (insoluble à pH neutre et force ionique
15 supérieure à 1 M) et AH bruns (soluble à pH neutre et force ionique supérieure à 1 M).

Les SH aquatiques contiennent uniquement des AH et des AF et ces composés sont généralement éliminés de l'eau par diminution du pH à 2 et adsorption de ces composés sur une colonne de résine appropriée, comme par exemple une résine
20 adsorbante de nature polymérique commercialisée sous la dénomination Amberlite® XAD. Les AH et AF sont extraits de la résine avec une base forte, puis le pH est diminué jusqu'à 1 pour précipiter les AH. La séparation par colonne de résine (par exemple une résine adsorbante de nature polymérique du type XAD) est également utilisée pour séparer les AF à partir de matériel non-humique extrait des
25 sols tels que les acides aminés, les peptides, les sucres, etc. A pH acide (3-4), les AF s'adsorbent sur la résine alors que le matériel non-humique passe à travers la colonne.

En plus de ces SH d'origine naturelle, on peut également utiliser des SH de synthèse (acides humiques, acides fulviques, substances humiques oxydées tels que
30 les acides oxy-humiques et oxy-fulviques, etc). Par ailleurs, les substances humiques peuvent provenir d'un procédé de synthèse (Hanninen *et al.*, 1987, *The Science of the Total Environment*, **62**, 201-210) ou de transformation de substances humiques naturelles, notamment par hémisynthèse. Ces différentes SH peuvent être utilisées individuellement ou bien sous formes de mélanges de plusieurs types de
35 SH.

N'importe laquelle des fractions des substances humiques peut être utilisée dans le cadre de l'invention. De préférence, on utilise des acides humiques et/ou des acides fulviques, et de manière encore plus préférée uniquement des acides humiques. La source organique utilisée pour préparer les composés phosphatés selon l'invention peut en particulier comprendre la fraction brune et/ou grise des acides humiques.

Pour préparer les composés phosphatés selon l'invention, la source de phosphate insoluble peut être tout produit, de préférence d'origine naturelle, contenant du phosphate insoluble, tels que des roches phosphatées (*i.e.* apatite, struvite, vivianite ou phosphates de synthèse correspondants), des co-produits d'origine animale (généralement des farines animales issues des carcasses), des co-produits formés lors de la synthèse des polyphosphates tels que des phosphates métalliques et des cendres de matières animales ou végétales. Les roches phosphatées constituent une source de phosphate insoluble préférée.

De préférence, les roches de phosphate ou le matériel phosphaté de départ est broyé avant d'être incorporé à la réaction. La taille des particules issues du broyage n'est pas une caractéristique limitative pour la mise en oeuvre de l'invention. L'utilisation de particules dont 80 % possèdent une taille moyenne inférieure à 100 microns est cependant particulièrement avantageuse dans le cadre de la présente invention.

La réaction par attaque acide de la source de phosphate insoluble avec la source organique s'effectue éventuellement en présence d'un acide minéral ou organique. En effet, si l'on utilise comme source organique une matière organique brute qui est préalablement activée par un acide, il n'est pas nécessaire d'ajouter à nouveau de l'acide pour pouvoir réaliser l'attaque acide de la source de phosphate insoluble. Dans tous les cas, l'homme du métier saura si la présence d'un acide est à nouveau nécessaire ou non pour procéder à l'attaque acide de la source de phosphate insoluble, et adapter les conditions requises en conséquence, comme décrit notamment dans « *The Fertilizer Manual* », KLUWER Academic Publisher, 1998.

En effet, dans le domaine de la préparation des composés phosphatés selon l'invention, il est bien connu qu'il est nécessaire de respecter une quantité réactionnelle d'acide pour pouvoir procéder à une attaque acide de la source de phosphate insoluble.

A cet effet, la quantité totale d'acide présente pour procéder à l'attaque acide de la source de phosphate insoluble, qui est apportée à la fois par la matière organique et notamment l'acidité résiduelle suite à l'activation préalable de celle-ci, et par l'acide libre éventuellement ajouté, est calculée directement en fonction de la

5 quantité de phosphate insoluble apportée, cette dernière étant notamment basée sur son titre exprimé en P_2O_5 . Ainsi, l'homme du métier sait déterminer la nécessité et la quantité d'acide requise pour être dans le rapport de la réaction d'attaque acide et pour respecter les caractéristiques techniques finales d'un engrais phosphatés marchand, qui sont notamment entre 16 % et 22 % de P_2O_5 soluble H_2O

10 pour un superphosphate simple et entre 40 % et 48 % de P_2O_5 soluble H_2O pour un superphosphate triple.

Par exemple, pour la fabrication d'un superphosphate simple (en poudre et ou granulé), le rapport entre la quantité de phosphate insoluble pour un titre en P_2O_5 de 33 % et l'acide sulfurique est de environ 1,60 :

15	Roches phosphatées (33 % P_2O_5)	626 kg
	Acide sulfurique (96 %)	390 kg

Néanmoins, il n'est pas non plus exclu d'ajouter à nouveau de l'acide pour attaquer la source de phosphate insoluble. Dans ce cas, on peut ajouter le même acide ou mélange d'acides que celui qui a été utilisé pour l'activation de la source

20 organique ou bien un acide ou mélange d'acides différent(s) de celui qui a été utilisé pour l'activation de la source organique.

En revanche, si l'on n'utilise pas comme source organique une matière organique brute activée par un acide, il sera nécessaire de rajouter de l'acide pour pouvoir réaliser l'attaque acide de la source de phosphate insoluble, comme décrit

25 ci-dessus.

Ainsi, les expressions « éventuellement en présence d'un ou plusieurs acide(s) minéral(minéraux) ou d'un ou plusieurs acide(s) organique(s) » ou « éventuellement en présence d'un acide » qui sont utilisées ici signifient que les composés phosphatés de l'invention sont susceptibles d'être obtenus, voire obtenus

30 ou directement obtenus, selon un procédé de préparation comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique comme décrite aux paragraphes a) ou b) ci-dessus, étant entendu que la présence d'un ou de plusieurs acide(s) minéral(minéraux) ou d'un ou de plusieurs acide(s) organique(s) n'est nécessaire que si la source organique utilisée est sous forme

35 brute comme définie au paragraphe a) est activée avec un autre agent qu'un acide.

Les acides qui peuvent être utilisés pour l'attaque acide de la source de phosphate insoluble pour préparer les composés phosphatés selon l'invention sont les mêmes que ceux qui peuvent être utilisés pour activer le cas échéant la source organique, c'est-à-dire lorsque celle-ci est utilisée à l'état brut, c'est-à-dire
5 directement à l'état naturel.

En tant qu'acide minéral qu'il est possible d'utiliser pour préparer les composés phosphatés selon l'invention, on peut citer par exemple l'acide sulfurique, phosphorique, nitrique, chlorhydrique ou leurs mélanges, de préférence l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou leurs mélanges.

10 Parmi les acides organiques qui peuvent être utilisés dans le procédé de préparation des composés phosphatés selon l'invention, on peut également citer par exemple l'acide citrique, oxalique, acétique, maléique, malonique, succinique, malique, fumarique, tartrique, pyruvique, oxaloacétique, céto gluconique, butyrique, propanoïque ou leurs mélanges, de préférence l'acide oxalique, l'acide citrique ou
15 leurs mélanges.

La température et la pression au cours de la réaction d'attaque de la source de phosphate insoluble ne représentent pas des paramètres limitants, bien que la réaction soit habituellement réalisée à une température comprise entre la température ambiante (environ 20 à 25 °C) et environ 120 °C, et à la pression
20 atmosphérique. Par ailleurs, la réaction est généralement pratiquée pendant une durée de environ 1 min à environ 60 min, de préférence de environ 5 min à 45 min environ, et de manière particulièrement préférée de environ 15 min à environ 30 min.

De manière préférée, les ingrédients qui sont utilisés lors de l'activation préalable de la source organique utilisée à l'état brut pour préparer les composés phosphatés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans les quantités
25 suivantes :

- de environ 70 % à environ 98 % en poids d'acide minéral ou organique ou d'une solution alcaline, de préférence de environ 80 % à environ 95 % en poids,
 - 30 - de environ 1 % à environ 30 % en poids de source organique, de préférence de environ 5 % à environ 20 % en poids,
- (étant entendu que la somme de ces ingrédients est égale à 100 %).

Les titres des acides minéraux et organiques utilisés pour préparer les composés phosphatés selon l'invention, et en particulier comme décrit ci-dessus,
35 sont toujours de qualités techniques, non purifiés, soit par exemple pour l'acide

sulfurique de 78 % à 93 % de pureté, ou pour l'acide phosphorique de 75 % à 85 % de pureté.

Lorsque l'activation de la source organique à l'état brut est réalisée à l'aide d'une solution alcaline contenant un agent chélatant, celui-ci est de préférence
5 présent à une concentration comprise entre 0,5 % et 5 %, étant entendu que la somme des ingrédients : solution alcaline, agent chélatant et source organique est égale à 100 %.

De manière également préférée, lors de l'attaque acide de la source de phosphate insoluble, les ingrédients qui sont utilisés pour préparer les composés
10 phosphatés selon l'invention peuvent être mis en œuvre dans les quantités suivantes :

- de environ 30 % à environ 50 % en poids de phosphate insoluble, de préférence de roches phosphatées, de préférence de environ 35 % à environ 45 % en poids, et

- 15 - de environ 50 % à environ 70 % en poids de matière organique brute activée par un acide, de préférence de environ 55 % à environ 65 % en poids, (étant entendu que la somme de ces ingrédients est égale à 100 %).

De manière préférée, les ingrédients qui sont utilisés lors de la réaction de préparation des composés phosphatés selon l'invention peuvent être mis en œuvre
20 dans les quantités suivantes :

- de environ 40 % à environ 60 % en poids de roches phosphatées broyées, de préférence de environ 40 % à environ 55 % en poids ,

- de environ 30 % à environ 60 % en poids d'acide minéral ou organique, en particulier d'acide sulfurique ou phosphorique, de préférence de environ 37 % à
25 environ 58 % en poids, et

- de environ 0,2 % à environ 10 % en poids de source organique, de préférence de environ 2 % à environ 8 % en poids, (étant entendu que la somme de ces ingrédients est égale à 100 %).

De préférence, les composés selon l'invention sont obtenus (i) soit en faisant
30 réagir des roches phosphatées avec de la tourbe brute préalablement activée avec de l'acide sulfurique ou phosphorique, (ii) soit en faisant réagir des roches phosphatées avec de l'acide sulfurique ou phosphorique en présence d'acides humiques extraits de léonardite ou de tourbe.

La présente invention sera de préférence mise en œuvre en l'absence de
35 composés qui pourraient empêcher la formation de complexes organo-calcium-

phosphate stables, comme par exemple, des composés qui possèdent au moins une fonction amine libre ou leurs analogues, qui sont capables de conduire par exemple à la formation d'amides ou de ponts ou liaisons avec les fonctions carboxyliques de la matière organique. Si de tels composés étaient néanmoins présents lors de la
5 mise en œuvre du procédé selon l'invention, leur quantité devra être inférieure à 5 % en poids rapporté au poids de matière sèche organique. En tout état de cause, le contenu en composés aminés ou analogues doit être inférieur, et non égal, au contenu en groupes carboxyliques dans le produit final.

La concentration en matières organiques présentes dans le produit final
10 obtenu n'est pas une caractéristique limitative, mais de manière préférée cette concentration est comprise entre 2,5 et 25 %.

Selon un deuxième aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation de composés phosphatés comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, éventuellement en présence d'un
15 ou plusieurs acide(s) minéral(minéraux) ou d'un ou plusieurs acide(s) organique(s), caractérisé en ce que ladite source organique est constituée de :

a) matière organique brute choisie parmi la lignite, la léonardite, la tourbe, les composts végétaux, les lignosulfonates ne contenant pas de cations monovalents et les algues, qui est prétraitée par une étape d'activation consistant à libérer au moins
20 10%, de préférence au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants présents dans les composés organiques, ou

b) composés organiques extraits de la lignite, la léonardite, la tourbe, de composts végétaux, de lignosulfonates contenant des cations monovalents ou d'algues, et qui possèdent au moins 10 %, de préférence au moins 30 % de
25 groupes fonctionnels complexants libres.

Les réactifs utilisés pour la mise en œuvre de ce procédé (source de phosphate insoluble, acide(s) minéral(minéraux) et/ou acide(s) organique(s), et matières organiques), ainsi que les modes de réalisation préférés qui sont définis précédemment pour les composés phosphatés selon l'invention sont également
30 applicables au procédé de la présente invention.

Selon un troisième aspect, l'invention a pour objet l'utilisation d'un ou de plusieurs composés phosphatés qui sont obtenus selon le procédé décrit précédemment en tant qu'engrais.

Suite à la mise en œuvre du procédé, les composés phosphatés se
35 présentent sous la forme d'une poudre. Cependant, pour leur conditionnement

et/ou leur utilisation, les composés phosphatés issus de la réaction peuvent être présentés sous la forme de poudre, granulés ou pastilles par des procédés de formulation bien connus dans le domaine.

La quantité de composés phosphatés selon l'invention à appliquer sur le sol varie en fonction du type de sols et de cultures, et de la forme sous laquelle se présentent ces composés.

Par exemple, des composés contenant 16 à 18 % de P_2O_5 soluble dans l'eau et se présentant sous la forme de poudre ou de granulés seront appliqués dans une gamme allant de 100 à 500 kg/hectare. L'homme du métier saura bien entendu adapter ces paramètres pour utiliser les composés selon l'invention.

Les composés phosphatés issus de la réaction selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou mélangés à une autre composition d'engrais. Dans ce dernier cas, ils peuvent notamment être utilisés en tant qu'ingrédients d'une composition d'engrais plus complexe contenant différents nutriments (azote, potassium, phosphore, magnésium, calcium et oligo-éléments, comme par exemple dans des engrais azotés (N), phosphatés (P), potassiques (K), azotés-phosphatés (NP), azotés-potassiques (NK) et azotés-phosphatés-potassiques (NPK).

Par exemple, les composés phosphatés selon l'invention peuvent être utilisés en mélange avec un engrais NPK de composition 8 % N, 15 % P, 15 % K, 2 % MgO, 0,1 % Cu et 0,1 % Fe.

L'obtention des composés phosphatés selon l'invention sera décrite plus en détails dans les exemples qui suivent et qui se réfèrent à la **figure 1** annexée qui représente la comparaison de l'analyse de la diffraction des rayons X obtenue avec des composés (S18), qui sont des superphosphates de l'art antérieur, et avec les composés phosphatés (T) conformes à l'invention, comprenant de 5 % à 25 % de matières organiques.

EXEMPLES

Exemple 1 - production de superphosphates simples selon l'invention

Pré-traitement ou activation de la matière organique :

Une suspension a été préparée avec 85 % en poids d'acide sulfurique (à 70 %) (Asturiana de Zinc, Espagne), et 15 % en poids de tourbe noire (30 % d'humidité) (Tolsa, Espagne). Cette suspension est maintenue sous agitation constante pendant 15 minutes à température ambiante (entre 20 et 35°C) avant de réaliser la réaction d'attaque du phosphate insoluble. La tourbe noire utilisée

comprend environ 45% (pourcentage exprimé en matière sèche) de groupes fonctionnels complexants (groupes carboxyliques, phénoliques et hydroxyliques). Après activation par l'acide sulfurique, la tourbe comprend environ 36% de groupes fonctionnels complexants libres.

5 *Attaque du phosphate insoluble :*

Ensuite, la réaction avec la source de phosphate insoluble a été effectuée en mélangeant pendant environ 30 s à 100°C, dans un réacteur Kuhlman pour une réaction en continue, 100 kg de roches phosphatées (en provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns) avec 100 kg de la suspension
10 obtenue précédemment (contenant l'acide sulfurique et la tourbe noire). Le produit obtenu a été placé dans une cuve où la réaction se poursuit pendant environ 25 min, puis le produit est stocké.

Exemple 2 – production de superphosphates triples selon l'invention

15 *Pré-traitement ou activation de la matière organique :*

Une suspension a été préparée en mélangeant 92% (poids/poids) d'acide phosphorique (54% P_2O_5) (Fertiberia, Espagne) et 8 % (poids/poids) de tourbe noire identique à celle utilisée à l'exemple 1 (30 % d'humidité) (Tolsa, Espagne). Cette suspension est maintenue sous agitation constante pendant 15 minutes à
20 température ambiante (entre 20 et 35°C) avant de réaliser la réaction d'attaque du phosphate insoluble.

Attaque du phosphate insoluble :

Ensuite, la réaction avec la source de phosphate insoluble a été effectuée en mélangeant pendant environ 30 s dans un réacteur Kuhlman pour une réaction en
25 continue, 100 kg de roches phosphatées (en provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns) avec 125 kg de la suspension préparée comme décrit ci-dessus (contenant l'acide phosphorique et la tourbe noire). Le produit obtenu a été placé dans une cuve où la réaction se poursuit pendant environ 25 min, puis le produit est stocké.

30

Exemple 3 – production de superphosphates simples selon l'invention

Pré-traitement ou activation de la matière organique :

Une suspension a été préparée en mélangeant 85 % (poids/poids) d'acide
35 sulfurique (à 70 %) (Asturiana de Zinc, Espagne) et 15 % (poids/poids) de

lignosulfonate de calcium (Novibond®). Cette suspension est maintenue sous agitation constante pendant 15 minutes à température ambiante (entre 20 et 35°C) avant de réaliser la réaction d'attaque du phosphate insoluble. Après activation avec l'acide sulfurique, le lignosulfonate de calcium comprend environ 90% de groupes fonctionnels complexants libres.

Attaque du phosphate insoluble :

Ensuite, la réaction avec la source de phosphate insoluble a été effectuée en mélangeant pendant environ 30 s, dans un réacteur Kuhlman pour une réaction en continue, 100 kg de roches phosphatées (en provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns) avec 100 kg de la suspension obtenue précédemment (contenant l'acide sulfurique et le lignosulfonate de calcium). Le produit obtenu a été placé dans une cuve où la réaction se poursuit pendant environ 25 min, puis le produit est stocké.

Exemple 4 – production de superphosphates simples selon l'invention

Attaque du phosphate insoluble :

La réaction avec la source de phosphate insoluble a été effectuée en mélangeant pendant environ 30 s, dans un réacteur Kuhlman pour une réaction en continue, 100 kg de roches phosphatées (en provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns) avec 85 kg d'acide sulfurique (à 70 %) (Asturiana de Zinc, Espagne), et 10 kg d'acides humiques préalablement extraits à partir de 30 kg de léonardite (Luengo, Espagne) à l'aide de 100 kg d'une solution de soude à 5% pendant 2 h. Les acides humiques ont ensuite été extraits par acidification du mélange réactionnel ; ces acides humiques comprennent au moins 90% de groupes fonctionnels complexants libres.

Le produit obtenu a été placé dans une cuve où la réaction se poursuit pendant environ 25 min, puis le produit est stocké.

Exemple 5 – mise en évidence de la formation de complexes organo-calcium-phosphate dans les composés phosphatés selon l'invention

Différents composés phosphatés ont été synthétisés :

- (T) : composés phosphatés préparés conformément à l'invention selon l'exemple 1 ;

- (**P**) : composés phosphatés préparés selon le protocole suivant : 100 kg de roches phosphatée (en provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns), 85 kg d'acide sulfurique (à 70 %) (Asturiana de Zinc, Espagne) et 15 kg de tourbe sont mélangés simultanément dans un réacteur Kuhlman pour une
5 réaction en continue pendant 30 secondes et sous une agitation forte, à une température d'environ 100 °C ;

- (**M**) : composé superphosphate S18 mélangé à de la tourbe dans une proportion S18 :tourbe de 97,5 :2,5 par simple mélange. Le superphosphate S18 est obtenu en mélangeant simultanément 100 kg de roches phosphatées (en
10 provenance du Maroc) préalablement broyées (80 % < 100 microns) et 85 kg d'acide sulfurique (à 70 %) (Asturiana de Zinc, Espagne) dans un réacteur Kuhlman pour une réaction en continue pendant 30 secondes et sous une agitation forte, à une température d'environ 100 °C ;

- (**S18**) : composé superphosphate S18.

15 La formation des complexes organo-calcium-phosphate est suivie par RMN-¹³P pour chacun des composés phosphatés synthétisés ci-dessus (T), (P), (M) et (S18), selon la technique décrite par Riggle et Von Wandruszka, Talanta, 2007, 73, 953-958. Ce suivi est basé sur le fait que la formation de ce type de complexe affecte la largeur du pic qui correspond au phosphate inorganique du fait de l'occupation sites
20 coordonnés de phosphate par le cation.

Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 1** ci-dessous et démontrent clairement que la formation de complexes organo-calcium-phosphate se produit uniquement lorsque les composés phosphatés sont obtenus conformément à l'invention et que dans les conditions qui correspondent aux procédés de l'art
25 antérieur notamment ne permettent pas la formation de ces complexes.

Tableau 1

Produit	Δ largeur du pic / phosphate inorganique Δ Hz (1/2 haut)
T	88
P	0
M	0
S18	0

(Δ Hz (1/2 haut) représente la demi-hauteur du pic).

5

Exemple 6 – effet des composés phosphatés sur la biodisponibilité du phosphate

La biodisponibilité du phosphate dans le sol a été mesurée suite à l'utilisation de chacun des composés phosphatés préparés comme indiqué à l'Exemple 5 ci-dessus.

10

On a ajouté et mélangé, dans des pots en plastique distincts de 300 mL contenant 150 g de sol calcaire, chacun des composés (T, P, M, S18), à raison de 250 mg de Phosphore par kg de sol. A titre de témoin, on a utilisé un pot en plastique de 300 mL contenant 150 g de sol calcaire non traité.

15

Les échantillons de sol traités ont été homogénéisés et on y a ajouté de l'eau désionisée de type I afin d'atteindre la capacité au champ (càd la capacité de rétention maximale en eau du sol), déterminée au préalable sur une colonne de sol calcaire humidifié, que l'on a laissé suinter librement. On a fermé les pots hermétiquement et on les a maintenu à la température ambiante dans l'obscurité pendant 90 jours. On a prélevé trois échantillons par pot 20, 30, 60 et 90 jours après le début de l'expérience, et on les a fait sécher avant analyse. La biodisponibilité en phosphate du sol est déterminée selon la méthode Olsen qui est une méthode classiquement utilisée pour évaluer le degré de biodisponibilité du phosphate dans les sols (Rowell D.L., Longman, UK, 1994, *Soil Science, Methods and Applications*).

20

Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 2** ci-dessous et démontrent clairement l'effet bénéfique que procurent les composés phosphatés préparés

25

conformément à la présente invention sur la biodisponibilité du phosphate dans le sol par rapport aux composés préparés dans l'art antérieur.

Tableau 2

5

Produit	P du sol (mg kg ⁻¹) 1)
T	91
P	42
M	26
S18	45

Exemple 7 – effet des composés phosphatés pour la fertilisation phosphatée

On a étudié l'effet des composés de l'invention sur une végétation en pot,
10 semée en sol argilo-calcaire déficitaire en P₂O₅.

Pour ce faire, on a rempli 20 pots de 5 litres avec du sol argilo-calcaire déficitaire en P₂O₅ (argile : 38,4 % - calcaire : 14,1 % ; pouvoir fixateur élevé sur le P₂O₅ ; teneur faible en Phosphore Joret : 69 ppm (pour une norme à 90) et en Phosphore Olsen : 4 ppm (pour une norme à 40)).

15 On a incorporé dans 8 pots des composés phosphatés préparés conformément à l'invention selon l'exemple 1 (T), à une dose équivalente à 160 U/ha, dans 8 autres pots le composé superphosphate S18 (**S18**) à la même dose, les 4 pots restant servant de témoin. Puis on a semé dans chacun des pots 5g de Ray Grass italien (*Lolium multiflorum*), on a attendu que les plantes lèvent (au bout de 5 jours
20 environ), on a alors mis les pots en serre et on y a ajouté une solution azotée équivalant à 50U/ha.

Trois semaines après la mise en serre, on a effectué une première coupe et on ajouté aux plantes coupées une solution azotée équivalant à 100U/ha. 16 jours après la première coupe, on a effectué une seconde coupe et on ajouté aux plantes
25 coupées une solution azotée équivalant à 200U/ha. 4 jours après le seconde coupe, on a effectué une troisième coupe et on a ajouté aux plantes coupées une solution azotée équivalant à 200U/ha. Une dernière coupe a été effectuée 16 jours après.

On a pesé la production en matières fraîches (MF) et en matières sèches (MS) après chaque coupe. Les résultats sont présentés dans les tableaux 3 et 4 ci-dessous.

5 **Tableau 3**

	Production cumulée MF g/pot			
	Coupe 1	Coupe 1 + 2	Coupe 1 + 2 + 3	Coupe 1 + 2 + 3 + 4
Témoin*	12,38	19,95	23,72	28,54
S18**	15,48	47,30	56,67	64,98
T**	14,05	44,38	58,12	72,06

* moyenne sur 4 pots

** moyenne sur 8 pots

Tableau 4

	Production cumulée MS g/pot			
	Coupe 1	Coupe 1 + 2	Coupe 1 + 2 + 3	Coupe 1 + 2 + 3 + 4
Témoin*	1,81	3,16	4,13	5,21
S18**	2,14	7,00	8,72	10,68
T**	1,96	6,50	8,71	11,53

* moyenne sur 4 pots

** moyenne sur 8 pots

10

15

Comme on peut le constater à la lecture des tableaux 3 et 4, sur 4 coupes, les composés selon l'invention produisent 10,9 % de plus de MF, et 7,9 % de plus de MS, que le traitement S18. L'effet se déclare après la seconde coupe ; en base 100 de S18, la production de MS pour les pots traités avec les composés de l'invention est de 128% ($p < 0.05$) à la troisième coupe et de 144% ($p < 0.05$) à la quatrième coupe.

REVENDICATIONS

5 **1.** Composés phosphatés susceptibles d'être obtenus selon un procédé de préparation comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, éventuellement en présence d'un acide minéral ou d'un acide organique, caractérisés en ce que ladite source organique est constituée de :

10 a) matière organique brute choisie parmi la lignite, la léonardite, la tourbe, les composts végétaux, les lignosulfonates ne contenant pas de cations monovalents et les algues, qui est prétraitée par une étape d'activation consistant à libérer au moins 10 %, de préférence au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants présents dans les composés organiques, ou

15 b) composés organiques extraits de la lignite, la léonardite, la tourbe, de composts végétaux, de lignosulfonates contenant des cations monovalents ou d'algues, et qui possèdent au moins 10 %, de préférence au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants libres.

20 **2.** Composés phosphatés selon la revendication 1, caractérisés en ce que la source organique utilisée est d'origine végétale.

25 **3.** Composés phosphatés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la source organique utilisée est choisie parmi la tourbe, la léonardite, la lignite et les composts végétaux.

4. Composés phosphatés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la source organique utilisée est la tourbe.

30 **5.** Composés phosphatés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que lesdits groupes fonctionnels complexants sont des groupes carboxyliques, des groupes phénoliques et/ou des groupes hydroxyliques.

6. Composés phosphatés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la source organique est constituée de matière organique

brute qui est activée à l'aide d'un acide minéral ou organique, puis est mise à réagir avec la source de phosphate insoluble.

- 7.** Composés phosphatés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la source organique est constituée de matière organique brute activée par une solution alcaline éventuellement additionnée d'un agent chélatant, ou de composés organiques extraits de la lignite, la léonardite, la tourbe, de composts végétaux, de lignosulfonates contenant des cations monovalents ou d'algues,
- 10 et en ce que ladite source organique est mise à réagir avec la source de phosphate insoluble en présence d'un acide minéral ou organique.

- 8.** Composés phosphatés selon la revendication 6 ou 7, caractérisés en ce que l'acide minéral est choisi parmi l'acide sulfurique, phosphorique, nitrique, chlorhydrique ou leurs mélanges, de préférence l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou leurs mélanges.
- 15

- 9.** Composés phosphatés selon la revendication 6 ou 7, caractérisés en ce que l'acide organique est choisi parmi l'acide citrique, oxalique, acétique, maléique, malonique, succinique, malique, fumarique, tartrique, pyruvique, oxaloacétique, cétogluconique, butyrique, propanoïque ou leurs mélanges, de préférence l'acide oxalique, l'acide citrique ou leurs mélanges.
- 20

- 10.** Composés phosphatés selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce que la matière organique brute de laquelle sont extraits les composés organiques utilisés contient au moins 5 %, de préférence au moins 10 %, et de préférence encore au moins 40 % d'acides humiques.
- 25

- 11.** Composés phosphatés selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisés en ce que la source de phosphate insoluble est choisie parmi les roches phosphatées, les co-produits d'origine animale, les co-produits formés lors de la synthèse des polyphosphates tels que les phosphates métalliques et les cendres de matières animales ou végétales.
- 30

12. Composés phosphatés selon la revendication 11, caractérisés en ce que la source de phosphate insoluble est constituée de roches phosphatées.

13. Composés phosphatés selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisés en ce que la réaction est faite en l'absence de composés qui possèdent au moins une fonction amine libre ou leurs analogues, qui sont capables de conduire à la formation d'amides ou de ponts ou liaisons avec les fonctions carboxyliques de la matière organique.

14. Procédé de préparation de composés phosphatés comprenant la réaction par attaque acide d'une source de phosphate insoluble avec une source organique, éventuellement en présence d'un acide minéral ou d'un acide organique, caractérisé en ce que ladite source organique est constituée de :

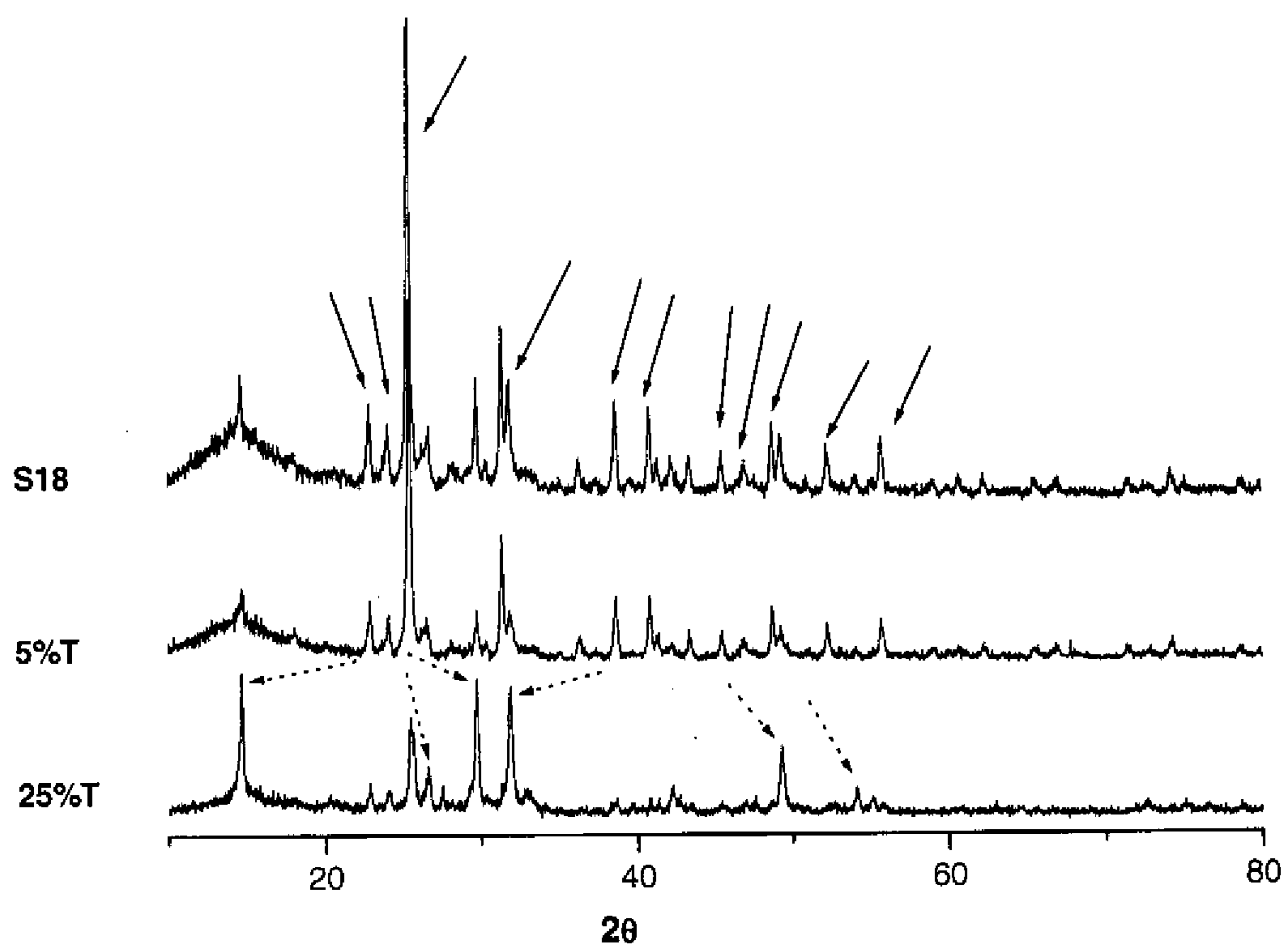
a) matière organique brute choisie parmi la lignite, la léonardite, la tourbe, les composts végétaux, les lignosulfonates ne contenant pas de cations monovalents et les algues, qui est prétraitée par une étape d'activation consistant à libérer au moins 10 %, de préférence au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants présents dans les composés organiques, ou

b) composés organiques extraits de la lignite, la léonardite, la tourbe, de composts végétaux, de lignosulfonates contenant des cations monovalents ou d'algues, et qui possèdent au moins 10 %, de préférence au moins 30 % de groupes fonctionnels complexants libres.

15. Engrais contenant un ou plusieurs composés phosphatés tels que définis à l'une des revendications 1 à 13.

16. Utilisation d'un ou de plusieurs composés phosphatés tels que définis à l'une des revendications 1 à 13 en tant qu'engrais.

17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée en ce que le ou les composés phosphatés sont utilisés seuls ou mélangés à une autre composition d'engrais.

1 / 1**FIGURE 1**