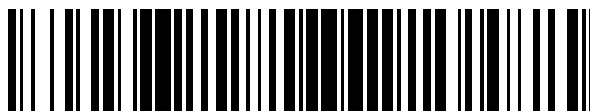


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 998**

51 Int. Cl.:

A01N 25/34	(2006.01) A01N 59/16	(2006.01)
A01N 59/02	(2006.01) C05D 9/02	(2006.01)
A01N 59/18	(2006.01) C05G 3/00	(2006.01)
A01N 25/02	(2006.01)	
A01N 59/06	(2006.01)	
A01N 59/26	(2006.01)	
A01N 55/08	(2006.01)	
A01N 59/14	(2006.01)	
C05G 1/00	(2006.01)	
A01N 55/10	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2012** **PCT/AU2012/000227**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012** **WO12116417**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2012** **E 12752681 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2822382**

54 Título: **Fertilizante foliar**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.05.2019

73 Titular/es:
THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND (100.0%)
St.Lucia, Queensland 4072, AU

72 Inventor/es:
HUANG, LONGBIN;
NGUYEN, ANH VAN;
RUDOLPH, VICTOR y
XU, GORDON

74 Agente/Representante:
CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 714 998 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fertilizante foliar

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a un fertilizante foliar. Particularmente, la presente invención se refiere a un fertilizante foliar que tiene características morfológicas y fisicoquímicas mejoradas.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las plantas requieren una gama de nutrientes, tanto macro como micro, para asegurar un crecimiento saludable. En ciertos entornos, las restricciones abióticas impiden la disponibilidad de cantidades suficientes de estos nutrientes esenciales para la absorción de la raíz mediante la adición de fertilizante al suelo. Esto puede deberse a niveles
15 inadecuados de formas solubles de nutrientes minerales en la solución del suelo, déficit de agua en el suelo superior, pH del suelo alcalino, alto contenido de carbonato en el suelo, bajo contenido de materia orgánica en el suelo y otros factores clave del suelo que limitan la disponibilidad de nutrientes.

Los cultivos de granos y semillas, así como los árboles frutales, requieren un suministro rápido e intensivo de
20 nutrientes de grandes cantidades de nutrientes minerales en flores, semillas jóvenes, vainas y frutos, en particular durante la etapa de crecimiento reproductivo, que puede coincidir con una disminución del vigor de la raíz y un suelo desfavorable (por ejemplo, déficit hídrico) y las condiciones climáticas (por ejemplo, altas temperaturas), lo que lleva a un suministro de nutrientes inadecuado e inoportuno para satisfacer esta rápida demanda. Además, la eliminación continua de micronutrientes en semillas, granos y frutos puede agotar la cantidad disponible de nutrientes en los
25 suelos. En estas circunstancias, la aplicación de fertilizantes foliares proporciona un suministro preciso, oportuno y eficaz de nutrientes para los órganos reproductores de las plantas y a tasas de aplicación mucho más bajas que los fertilizantes del suelo. Esto puede dar como resultado no solo una rápida corrección o prevención de trastornos de nutrientes y pérdidas de rendimiento, sino también una mejora en la calidad del cultivo.

30 En dichas condiciones, se ha encontrado que la fertilización foliar proporciona grandes beneficios en términos de producir rendimientos mejorados de plantas y cultivos sanos. La fertilización foliar es la aplicación de fertilizante líquido directamente sobre las partes de la planta sobre el suelo, en lugar de sobre el suelo que rodea la planta. El fertilizante se introduce en la planta mediante la penetración a través de una o ambas aberturas del estoma y la cutícula, en la epidermis de la hoja.

35 Un fertilizante foliar típico puede ser una solución de un compuesto químico soluble en agua o una dispersión/suspensión de un compuesto fertilizante no soluble en agua.

El uso de un compuesto fertilizante soluble facilita la rápida penetración de iones nutrientes en la planta y, por lo tanto, proporciona una corrección eficiente de las deficiencias nutricionales. Sin embargo, el uso de un compuesto fertilizante altamente soluble puede conducir a la fitotoxicidad y, por lo tanto, solo se puede aplicar en concentraciones muy bajas a través de pulverizaciones repetitivas (por ejemplo, 2-4 pulverizaciones desde la etapa de crecimiento vegetativo tardío hasta la etapa de reproducción). Esto requiere el uso intensivo de mano de obra de una composición de fertilizante de baja dosis en múltiples aplicaciones para suministrar la cantidad necesaria de
45 nutrientes para un crecimiento saludable.

Los fertilizantes foliares de suspensión son, en general, compuestos minerales inorgánicos, tales como óxidos e hidróxidos, que se trituran finamente y tienen una solubilidad en agua relativamente baja. Debido a su baja solubilidad, pueden aplicarse a plantas en concentraciones más altas sin ningún riesgo de fitotoxicidad. La presencia
50 del compuesto fertilizante de baja solubilidad en la superficie de la hoja actúa como una fuente de liberación lenta, lo que significa que la planta puede recibir los nutrientes adecuados durante un periodo de tiempo relativamente largo después de un proceso de aplicación de una sola vez.

En la práctica, se ha encontrado que las ventajas de los fertilizantes foliares de suspensión están atenuadas por
55 problemas de mala distribución sobre la superficie de la hoja, así como la disponibilidad del compuesto de fertilizante de baja solubilidad que a veces es inadecuado. Además, dado que el compuesto fertilizante, después de la aplicación, se deja como un sólido fino sobre la superficie de la hoja, puede ser propenso a ser lavado o expulsado por los elementos.

Las composiciones de fertilizante adecuadas para la aplicación foliar que comprenden una composición fertilizante nanoparticulada se conocen a partir de los documentos de patente US 20010/160161 A1, WO 03/059070 A1, DE 10 2007 020242 A1 y WO 2009/127256 A1.

- 5 Existe la necesidad de una composición fertilizante foliar mejorada para facilitar un suministro eficiente y fiable de nutrientes deseados a una planta.

OBJETO DE LA INVENCION

- 10 El objeto de la invención es superar, o al menos aliviar, uno o más de los problemas anteriores o al menos proporcionar una opción comercial útil.

RESUMEN DE LA INVENCION

- 15 En una forma amplia, la invención reside en un compuesto fertilizante foliar nanoparticulado en el que las nanopartículas tienen una superficie de contacto con una relación de área de superficie total mayor de 1:4.

Preferiblemente, la relación entre el área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total es mayor de 1:3, aproximándose más preferiblemente a 1:2.

- 20 Adecuadamente, las nanopartículas tienen una morfología plana o de tipo laminar.

Preferiblemente, el compuesto fertilizante comprende uno o más grupos nitrato.

- 25 El compuesto fertilizante tiene una carga superficial positiva global o potencial en el agua.

La invención reside en una composición fertilizante foliar que comprende un compuesto fertilizante que tiene una carga superficial positiva global o potencial a pH neutro.

- 30 La carga superficial o potencial puede medirse por microelectroforesis.

Preferiblemente, la composición de fertilizante foliar comprende además un vehículo líquido.

El portador líquido puede ser un vehículo líquido acuoso.

- 35 Preferiblemente, el vehículo líquido es agua, es sustancialmente agua o consiste en agua.

Como alternativa, el vehículo líquido puede estar basado en agua, pero conteniendo uno o más tensioactivos o aditivos de estabilidad adecuados.

- 40 Adecuadamente, el compuesto de fertilizante está presente en forma de partículas que tienen al menos una dimensión menor de aproximadamente 1000 nm, preferiblemente menor de aproximadamente 500 nm, más preferiblemente menor de aproximadamente 250 nm, incluso más preferiblemente menor de aproximadamente 150 nm, mucho más preferiblemente menor de aproximadamente 100 nm.

- 45 El compuesto fertilizante está presente en forma de nanopartículas, más preferiblemente, en forma de nanocristales.

Los nanocristales del compuesto fertilizante tienen una alta relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total.

- 50 La relación del área de contacto de una nanopartícula sobre la superficie de la hoja con respecto al volumen de las nanopartículas puede definirse como de al menos 1, preferiblemente más de 10, más preferiblemente más de 20, más preferiblemente más de 50, mucho más preferiblemente más de 100.

- 55 Preferiblemente, los nanocristales de compuestos fertilizantes tienen una forma de tipo laminar o plaquetaria.

Adecuadamente, el compuesto fertilizante se dispersa en el vehículo líquido.

Preferiblemente, la solubilidad del compuesto fertilizante en agua está entre 0,1-100 mg/l para elementos de

micronutrientes y 100 - 1000 mg/l para elementos de macronutrientes. Para el cinc y el manganeso, un intervalo adecuado es 5-50 mg/l; para el cobre 1-5 mg/l, para el molibdeno 0,1 - 1 mg/l, y para el calcio y el magnesio 100-500 mg/l.

- 5 El compuesto fertilizante puede contener un elemento de nutriente vegetal seleccionado del grupo que consiste en cinc, cobre, hierro, manganeso, boro, molibdeno, cloro, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre.

Preferiblemente, el compuesto fertilizante tiene uno o más grupos que forman una sal soluble en agua con un elemento fertilizante catiónico que incluye nitrato, cloruro, sulfato, fosfato y acetato, pero sin limitarse a los mismos.

10

El compuesto fertilizante puede ser un compuesto que contiene cinc que tiene al menos un grupo nitrato.

Preferiblemente, el compuesto fertilizante es un compuesto de nitrato de hidróxido de cinc.

- 15 Adecuadamente, el compuesto fertilizante tiene la fórmula $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

En un segundo aspecto, la invención reside en una composición de fertilizante foliar que comprende un compuesto fertilizante nanoparticulado que tiene una morfología de tipo laminar.

- 20 Preferiblemente, el compuesto fertilizante nanoparticulado es un fertilizante nanocristalino.

La composición de fertilizante foliar del segundo aspecto emplea el compuesto fertilizante y el vehículo líquido como se describe para el primer aspecto.

- 25 En un tercer aspecto, la invención reside en un método para administrar un nutriente a una planta que incluye las etapas de:

(a) proporcionar una composición de fertilizante foliar que comprende un compuesto fertilizante nanoparticulado dispersado en un vehículo líquido; y

30

(b) aplicar la composición de fertilizante foliar a la planta,

en el que, las nanopartículas tienen una relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total, mayor de 1:4.

- 35 Preferiblemente, la relación entre el área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total se aproximada 1:2.

Preferiblemente, el compuesto fertilizante nanoparticulado es un compuesto fertilizante nanocristalino.

- 40 Adecuadamente, las nanopartículas tienen una morfología plana o de tipo laminar.

El compuesto fertilizante nanoparticulado tiene una carga superficial positiva global o potencial en el agua.

El método del tercer aspecto se puede realizar usando el compuesto fertilizante y el vehículo líquido como se describe para el primer y/o el aspecto.

45

La invención reside en un método para administrar un nutriente a una planta que incluye las etapas de:

(a) proporcionar una composición de fertilizante foliar que comprende un compuesto fertilizante dispersado en un vehículo líquido; y

50

(b) aplicar la composición de fertilizante foliar a la planta,

en el que el compuesto fertilizante tiene una carga superficial positiva global o potencial en el agua.

- 55 El método del cuarto aspecto se puede realizar usando el compuesto fertilizante y el vehículo líquido como se describe para el primer y/o el aspecto.

En un quinto aspecto, la invención reside en un método para formular una composición de fertilizante foliar que incluye las etapas de:

- (a) proporcionar un compuesto fertilizante nanocrystalino que tiene una relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total mayor de 1:4; y
- (b) dispersar el compuesto fertilizante en un vehículo líquido.

5

El método del quinto aspecto se puede realizar usando el compuesto fertilizante y el vehículo líquido como se describe para el primer y/o el aspecto.

Otras características de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

10

A lo largo de esta memoria descriptiva, a menos que el contexto requiera lo contrario, se entenderá que las palabras "comprender", "comprende" y "que comprende" implican la inclusión de un entero o grupo de enteros establecido, pero no la exclusión de ningún otro entero o grupo de enteros.

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

Para que la invención pueda entenderse fácilmente y ponerse en práctica, se describirán ahora formas de realización preferidas a modo de ejemplo con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

20

La Figura 1A muestra una serie de patrones XRD para tres compuestos fertilizantes que contienen cinc; la Figura 1B muestra una serie de espectros FTIR para tres compuestos fertilizantes que contienen cinc; la Figura 2 muestra dos imágenes de micrografía electrónica de barrido de la muestra A (nitrato de hidróxido de cinc) como un compuesto fertilizante de la presente invención;

25

la Figura 3 es una imagen de micrografía electrónica de barrido de la muestra B (óxido de cinc); la Figura 4 es una imagen de micrografía electrónica de barrido de la muestra C (óxido de cinc); y la Figura 5 es una serie de representaciones esquemáticas del área de contacto de diferentes morfologías de compuestos fertilizantes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30

Los presentes inventores han proporcionado nanocristales fertilizantes que demuestran la disolución fiable y controlada de nutrientes en la película de agua sobre la superficie de una hoja. Los compuestos nanocrystalinos que contienen nutrientes esenciales se han sintetizado para tener características físicas y químicas eficaces, incluyendo una alta relación de área de superficie de contacto/área de superficie total para un contacto máximo con la superficie, una composición química y balance de carga adecuados para lograr una carga neta positiva, y bordes de superficie reactivos para el intercambio catiónico para liberar iones catiónicos de nutrientes en la película de agua sobre las superficies de las hojas. Los nanocristales son la fuente de nutrientes y se disuelven lentamente para liberar los cationes de nutrientes para mantener una concentración de entre aproximadamente 1-100 mg/l de ión nutriente en la película de agua en las superficies de las hojas para la penetración en las células de las hojas.

40

La presente invención se basa, al menos en parte, en el desarrollo de un compuesto fertilizante foliar que adopta la forma de plaquetas o láminas de nanocristales y tiene una carga superficial positiva global o potencial en el agua. Se ha observado que la morfología de las plaquetas de nanocristales combinada con la carga o el potencial superficial positivo global proporciona ganancias sorprendentemente grandes en términos de la eficiencia de la administración de un elemento de nutriente a una planta a través de la superficie de la hoja. Aunque no desea limitarse a ninguna teoría particular, se postula que la forma de plaqueta y las dimensiones nanométricas del nanocrystal proporcionan una alta relación de área de superficie total con respecto al volumen, lo que significa que el compuesto está algo mejor situado para disolverse y volverse biodisponible para la planta, y, particularmente, una alta relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total conduce a una movilidad reducida del compuesto en la hoja y a un perfil de solubilidad/liberación muy mejorado, mientras que la carga superficial positiva global o potencial da como resultado una buena dispersión y una fuerte adherencia sobre la superficie de la hoja, reduciendo de este modo la pérdida posterior a la aplicación. El compuesto fertilizante, debido a su composición química, tiene un intervalo de solubilidad adecuado en agua, de modo que puede administrarse a las hojas de la planta en cantidades suficientes para formar un sistema de liberación lenta sin demostrar fitotoxicidad.

55

Aunque la invención se demostrará en el presente documento con referencia particular a un compuesto fertilizante de nitrato de hidróxido de cinc, se cree que los principios analizados son igualmente aplicables a una gama de compuestos que contienen elementos nutricionales capaces de proporcionar una morfología nanoparticulada adecuada y una carga superficial positiva global o potencial.

El término "fertilizante foliar", como se usa en el presente documento, se refiere a una composición adecuada para la aplicación sobre las hojas de una planta que, tras disolverse, es capaz de administrar un nutriente deseado a la planta. Los fertilizantes foliares descritos comprenden un compuesto fertilizante parcialmente soluble, suspendido o de otro modo dispersado o contenido dentro de una solución acuosa.

El término "área de superficie de contacto", como se usa en el presente documento, se refiere al área de superficie de la partícula de fertilizante que está en contacto directo con la superficie de la hoja, o está inmediatamente adyacente a la misma. Para una diversidad de formas, es probable que esta sea la superficie con la mayor área de superficie individual, ya que ésta será una posición de "aterrizaje" más estable a tomar por la partícula cuando se ubica en la superficie de la hoja. Por ejemplo, para las plaquetas o nanopartículas de tipo laminar descritas en el presente documento, el área de superficie de contacto es una de las dos grandes superficies en oposición a un "lado" o "borde" de la plaqueta o la lámina.

Los términos "dispersado" o "dispersión", como se usan en el presente documento, se refieren a la presencia de un compuesto fertilizante dentro de una solución acuosa que forma una composición de fertilizante foliar. El compuesto fertilizante tendrá una solubilidad limitada en la solución acuosa, de modo que las partículas sólidas del mismo se suspenderán o podrán suspenderse en la misma.

El cinc es un micronutriente esencial que se aplica a menudo como un componente de una composición de fertilizante foliar en forma de óxido de cinc molido. Aunque generalmente es eficaz, se ha encontrado que puede ser difícil lograr una distribución uniforme de este compuesto en la superficie de la hoja y, junto con su solubilidad bastante baja y los problemas con su fácil desalojo de la superficie de la hoja por el viento y la lluvia, puede significar que están entrando cantidades inadecuadas de cinc en la planta.

Los presentes inventores postularon que la optimización de la morfología y las características de carga de un compuesto fertilizante que contiene cinc podría dar como resultado una mejor administración, retención en la superficie de la hoja y disponibilidad del cinc para la superficie de la hoja de una planta.

Se sintetizaron y se caracterizaron tres muestras de un compuesto fertilizante que contiene cinc como se expone en la sección de ejemplos. Se mostró que la muestra A es nitrato de hidróxido de cinc ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$), que típicamente existe en la forma dihidrato como $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Las muestras B y C eran ambas óxido de cinc, pero las diferentes condiciones sintéticas empleadas en su producción dieron como resultado nanopartículas con diferentes características morfológicas.

El nitrato de hidróxido de cinc, Muestra A, se sintetizó mediante una variación de un método sintético conocido, como se describe en la sección de ejemplos. Las muestras B y C se sintetizaron de una manera relativamente similar, pero con variaciones clave como se expone en la sección de ejemplos. Las condiciones particulares del proceso utilizadas produjeron compuestos fertilizantes que contenían cinc con las morfologías correspondientes, como se analiza a continuación.

La Figura 2 muestra dos imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM) de la muestra A en las que se puede ver claramente la morfología plaquetaria o de tipo laminar del material. El espesor de las plaquetas está entre aproximadamente 50-100 nm, mientras que la dimensión lateral generalmente estaba generalmente en el intervalo de 0,2-1 μm . El nitrato de hidróxido de cinc sintetizado puede, por lo tanto, describirse con precisión como que ha formado un nanomaterial o que es un nanoparticulado. Particularmente, se puede decir que las imágenes mostradas en la Figura 2 muestran nanocristales.

La forma plaquetaria de los nanocristales de nitrato de hidróxido de cinc significa que tienen una relación muy alta entre el área de superficie de contacto con la hoja con respecto al área de superficie total. Se ha encontrado que esto proporciona ganancias sorprendentemente grandes en eficacia sobre partículas amorfas más grandes e incluso morfologías tales como nanocubos, nanobarras y similares, en primer lugar, una mayor proporción del nitrato de hidróxido de cinc queda expuesta al medio ambiente, lo que solubilizará el material y permitirá que entre en la hoja de la planta y, en segundo lugar, más material está en contacto físico con la superficie de la hoja. Este segundo punto hace que el cinc esté disponible para la planta de una manera más eficiente y también significa que las nanopartículas de nitrato de hidróxido de cinc tienen menos probabilidades de moverse sobre la superficie de la hoja y, por lo tanto, de desplazarse inadvertidamente, como puede ocurrir con las formas que tienen una menor relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total y mayor movilidad resultante, tal como partículas esféricas.

En términos generales, cuanto menor sea el tamaño de un cristal con una forma particular, mayor será el área de superficie específica (o la relación área de superficie con respecto al volumen) y, por lo tanto, mayor será la probabilidad de un área de contacto relativa mayor entre el cristal y la hoja. En relación con los nanocristales proporcionados por la presente invención, esto puede considerarse adicionalmente por la relación del área de superficie de contacto (es decir, el área de cristal en contacto con o inmediatamente adyacente a la superficie de la hoja) con respecto al área de superficie total del cristal. A modo de ejemplo, para una esfera, el área de contacto teórico se aproxima a cero, ya que es un contacto puntual, y por lo que la relación es cercana a cero. Para un cubo, la relación es de 1/6, para un prisma cuadrado muy largo, la relación es cercana a 1/4, y para una lámina muy fina, la relación es cercana a 1/2. Por lo tanto, para un nanocristal de morfología de tipo laminar o plaquetaria, como se ve en la muestra A, hay más área de superficie disponible eficazmente como el área de contacto con la hoja. Esto se muestra en la Figura 5.

La Figura 3 muestra que la muestra B produjo una forma típica de cristal de óxido de cinc, nanobarras, con una sección transversal hexagonal. La longitud lateral de la sección transversal hexagonal fue de aproximadamente 100 nm, mientras que la longitud de las varillas estaba en el intervalo de 200-400 nm.

La Figura 4 es una SEM de las partículas de la Muestra C y se puede ver que el tamaño del cristal era de aproximadamente 50 - 100 nm, en promedio, sin características morfológicas apreciables. Estos cristales se agregan en partículas de cientos a unos cientos a varios cientos de nanómetros de tamaño.

La absorción de cada una de las Muestras A, B y C junto con un fertilizante foliar comercial que contiene cinc (Activist Zn al 30% en el que el cinc está presente como óxido de cinc) se sometió a ensayo en hojas de plantas de pimiento, como se expone en la sección de ejemplos. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla 1, en la que el parámetro LSD 0,05 se refiere al análisis de diferencias menos significativas de Fisher con una limitación del 5%.

Tabla 1: Absorción foliar de cinc de diversas muestras

Fertilizantes	Zn aplicado (µg)	Absorción de Zn (µg/hoja)	% de dosis aplicada
Muestra A	288	26,85	9,32
Muestra B	300	16,49	5,50
Muestra C	300	15,67	5,22
Activist Zn al 30%	268	9,84	3,67
LSD _{0,05}		6,95	2,38

Los resultados muestran que el nitrato de hidróxido de cinc (Muestra A) es significativamente más eficaz en la administración de cinc en la hoja de la planta que la Muestra B o C o el tratamiento disponible comercialmente. En términos del porcentaje de la dosis de cinc aplicada para alcanzar el interior de la hoja, la Muestra A fue más eficaz que el tratamiento comercial al hacer biodisponible casi el triple de cinc para una cantidad aplicada total similar.

Las muestras B y C produjeron resultados relativamente similares entre sí y ambas mejoraron con respecto al tratamiento comercial, aunque en una cantidad justo por debajo del límite determinado de significado estadístico. Se cree que la mejor administración de cinc en la hoja, como se observa para las Muestras B y C en comparación con el tratamiento comercial, se debe únicamente al tamaño más pequeño, en nanoescala, de sus partículas. Activist Zn al 30% contiene óxido de cinc, al igual que las Muestras B y C, pero los tamaños de partícula más pequeños de B y C dan como resultado una mayor solubilidad en masa y, por lo tanto, la hoja tiene más cinc disponible.

El éxito del nitrato de hidróxido de cinc como compuesto de fertilizante puede atribuirse a una serie de características resultantes de su morfología de partícula y/o sus características fisicoquímicas. Estas características incluyen, pero sin limitación, la forma plaquetaria/de tipo laminar de los nanocristales que proporcionan una alta relación de área de superficie con respecto al volumen, alta relación de área de contacto con respecto al área de superficie total y baja movilidad en la superficie de la hoja; las dimensiones a nanoescala de la plaqueta que mejoran la solubilidad del material; el perfil de carga superficial o potencial zeta del nitrato de hidróxido de cinc; y, la composición química del propio nitrato de hidróxido de cinc que ayuda a proporcionar un perfil de solubilidad óptimo.

En una forma de realización general de la invención, el compuesto fertilizante está presente en una composición de fertilizante foliar en forma de partículas que tienen al menos una dimensión menor de aproximadamente 1000 nm, preferiblemente menor de aproximadamente 500 nm, más preferiblemente menor de aproximadamente 250 nm, incluso más preferiblemente menor de aproximadamente 150 nm, mucho más preferiblemente menor de aproximadamente 100 nm. Estas dimensiones a nanoescala permiten que el compuesto fertilizante, dentro de una composición de fertilizante foliar, se disperse uniformemente, en cantidades apropiadas, a través de la superficie de la hoja.

Aunque la morfología plaquetaria descrita en el presente documento es óptima, se apreciará que otras formas de nanoparticulado pueden ser adecuadas siempre que proporcionen una relación de área de contacto con respecto al área de superficie total suficientemente grande para alcanzar una tasa razonable de solubilización y, por lo tanto, de liberación del cinc unido. Preferiblemente, la relación del área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total de las formas de nanoparticulado será mayor de 1:6, más preferiblemente mayor de 1:4, incluso más preferiblemente mayor de 1:3, y todavía más preferiblemente cercana a 1:2.

Como se analiza, se prefiere que el compuesto fertilizante exista en una forma que tenga una alta relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total para asegurar un buen contacto sobre un área máxima de la superficie de la hoja y aumentar la cantidad de compuesto expuesto a condiciones de solubilización. Como alternativa a la relación anterior, esto se puede describir como una relación de área de superficie de contacto con respecto al volumen de las partículas del compuesto fertilizante de al menos $1/\mu\text{m}$, preferiblemente al menos $10/\mu\text{m}$, más preferiblemente al menos $20/\mu\text{m}$, incluso más preferiblemente al menos $50/\mu\text{m}$ y mucho más preferiblemente al menos $100/\mu\text{m}$. Esta relación se puede calcular como se muestra a continuación para ciertas formas de cristal relacionadas con las que se muestran en la Figura 5 a-c.

25 **Figura 5(a) Cubo: Área de superficie de contacto (Sc) = a^2**

$$\text{Volumen (V)} = a^3$$

por lo tanto, relación de área de superficie de contacto con respecto al volumen: $R (Sc/V) = 1/a$

Si $a = 0,01 \mu\text{m}$ (10 nm), entonces $R (Sc/V) = 100/\mu\text{m}$

Si $a = 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), entonces $R (Sc/V) = 10/\mu\text{m}$

Si $a = 1 \mu\text{m}$ (1000 nm), entonces $R (Sc/V) = 1/\mu\text{m}$

Si $a = 10 \mu\text{m}$, entonces $R (Sc/V) = 0,1/\mu\text{m}$

35 **Figura 5(b) Prisma cuadrangular (de pie):**

$$\text{Área de superficie de contacto (Sc)} = a^2$$

$$\text{Volumen (V)} = a^2b$$

por lo tanto, relación de área de superficie de contacto con respecto al volumen: $R (Sc/V) = 1/b$, dependiendo de b (altura o espesor)

Se supone que $a = 1 \mu\text{m}$ (1000 nm),

Si $b = 0,01 \mu\text{m}$ (10 nm), entonces $R (Sc/V) = 100/\mu\text{m}$ (lámina)

Si $b = 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), entonces $R (Sc/V) = 10/\mu\text{m}$ (placa)

Si $b = 1 \mu\text{m}$ (1000 nm), entonces $R (Sc/V) = 1/\mu\text{m}$

Si $b = 10 \mu\text{m}$, entonces $R (Sc/V) = 0,1/\mu\text{m}$ (barra)

Cabe apreciar que un cilindro daría aproximadamente el mismo resultado.

45 **Figura 5(c) Prisma cuadrangular (tendido):**

$$\text{Área de superficie de contacto (Sc)} = ab$$

$$\text{Volumen (V)} = a^2b$$

por lo tanto, relación de área de superficie de contacto con respecto al volumen: $R (Sc/V) = 1/a$ (dependiendo de la escala de a)

Se supone que $b = 1 \mu\text{m}$ (1000 nm),

Si $a = 0,01 \mu\text{m}$ (10 nm), entonces $R (Sc/V) = 100/\mu\text{m}$ (barra)

Si $a = 0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), entonces $R (Sc/V) = 10/\mu\text{m}$ (barra)

Si $a = 1 \mu\text{m}$ (1000 nm), entonces $R (Sc/V) = 1/\mu\text{m}$

Si $a = 10 \mu\text{m}$, entonces $R (Sc/V) = 0,1/\mu\text{m}$ (placa de pie)

La relación entre el área de contacto con respecto al volumen y/o el área de superficie total de una nanopartícula

con morfología plaquetaria o de tipo laminar es, por lo tanto, mucho más alta que otras morfologías comunes, proporcionando distintas ventajas al utilizarse como fertilizantes foliares que no se han considerado previamente.

La carga superficial de una hoja es predominantemente negativa y este es un factor que tampoco es considerado o
5 abordado por los fertilizantes de suspensión foliar de la técnica anterior. La mayoría de los fertilizantes emplean óxidos metálicos que tienen una carga negativa, a un pH neutro, que no proporciona una dispersión óptima sobre en contacto con la superficie de la hoja. Los compuestos fertilizantes nanoparticulados de óxido de cinc muestran una carga superficial negativa en el agua a pH neutro. También utilizan tensioactivos dentro de la composición que pueden interferir con la carga superficial correspondiente entre el compuesto fertilizante y la superficie de la hoja.
10 Preferiblemente, se emplean tensioactivos no iónicos o catiónicos en las presentes formulaciones para mantener o mejorar la carga positiva de la suspensión para una mejor adhesión con superficies de hoja cargadas negativamente.

El nitrato de hidróxido de cinc, sintetizado como Muestra A, tiene una carga superficial positiva o potencial en el
15 agua que puede proporcionar distintas ventajas en términos de mejorar la dispersión del compuesto uniformemente sobre la superficie de la hoja, así como el contacto entre el compuesto y la hoja. La carga superficial positiva total o potencial significa que las plaquetas nanocristalinas del nitrato de hidróxido de cinc son atraídas hacia la superficie de la hoja y se mantienen en su lugar para que sean menos propensas a lavarse o desplazarse de otra manera después de la aplicación. La carga superficial positiva es la carga que se presenta en la cara exterior plana de las
20 plaquetas y, mientras que los bordes de las plaquetas pueden mostrar alguna carga negativa, debido al tamaño de esta cara, la carga superficial global es abrumadoramente positiva.

La solubilidad del compuesto fertilizante en agua también es un componente de la presente invención. Como ya se ha analizado, esto se ve influido en cierta medida por el tamaño a nanoescala de las partículas, así como por las
25 altas relaciones de área de superficie (y el área de contacto) con respecto al volumen/área de superficie total logradas. Sin embargo, la composición química del compuesto fertilizante también es clave. Preferiblemente, el compuesto fertilizante tiene uno o más grupos formadores de sales solubles en agua de nitrato, cloruro, sulfato, fosfato o similares, que ayudan a mejorar la solubilidad del compuesto en comparación con un compuesto tal como óxido de cinc o hidróxido de cinc.

30 Preferiblemente, la solubilidad del compuesto fertilizante en agua está entre 0,1-100 mg/l para elementos de micronutrientes y 100 - 1000 mg/l para elementos de macronutrientes. Para el cinc y el manganeso, un intervalo adecuado es 5-50 mg/l; para el cobre 1-5 mg/l, para el molibdeno 0,1 - 1 mg/l, y para el calcio y el magnesio 100-500 mg/l.

35 El compuesto fertilizante se administrará a la planta en forma de un fertilizante foliar que comprende el compuesto fertilizante dispersado en un vehículo líquido. Preferiblemente, el vehículo líquido es un vehículo acuoso. El vehículo líquido puede ser a base de agua pero que contiene uno o más tensioactivos o aditivos adecuados para su estabilidad o para propósitos de formulación similares. Un aditivo de estabilidad adecuado es carboximetilcelulosa
40 (CMC) para formar una composición de fertilizante foliar particularmente preferida.

Aunque el análisis en el presente documento se ha centrado en la síntesis de compuestos fertilizantes que contienen cinc, se apreciará que los principios de formación de un compuesto a nanoescala con alta relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total, solubilidad adecuada y carga superficial positiva
45 global o potencial, pueden aplicarse a partículas nano o submicrométricas de una gama de elementos esenciales diferentes. En una forma de realización, el compuesto fertilizante puede contener un elemento de nutriente vegetal seleccionado del grupo que consiste en cinc, cobre, hierro, manganeso, boro, molibdeno, cloro, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre.

50 **EJEMPLO**

Preparación de las muestras

Se prepararon tres muestras que contenían cinc como se describe en el presente documento. La Muestra A se
55 sintetizó siguiendo un método de precipitación modificado. Una solución 3,75 M de $Zn(NO_3)_2$ (75 mmol en 20 ml de agua desionizada) se vertió con NaOH 0,75 M (37,5 mmol en 50 ml de agua desionizada), es decir, dando una relación OH/Zn de 0,5, con agitación mecánica a una velocidad de 500 rpm a temperatura ambiente. La agitación continuó durante un periodo de 10 min a 24 h. Después, el precipitado se recogió por filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a 65 °C.

La Muestra B se sintetizó utilizando un proceso similar al de la Muestra A, pero la relación OH/Zn cambió a 1,6 (8/5). En resumen, se vertió una solución 1,88 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (18,8 mmol en 10 ml de agua desionizada) con NaOH 0,75 M (30,0 mmol en 40 ml de agua desionizada), es decir, dando una relación OH/Zn de 1,6, en agitación mecánica a una velocidad de 500 rpm a 50 °C. La agitación continuó durante un periodo de 1 a 24 h. Después, el precipitado se recogió por filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a 65 °C.

La Muestra C se sintetizó a través del mismo proceso que el de la muestra B pero con la concentración de nitrato de cinc reducida. En resumen, se vertió una solución 0,47 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (23,5 mmol en 50 ml de agua desionizada) con NaOH 0,75 M (37,5 mmol en 50 ml de agua desionizada), es decir, dando una relación OH/Zn de 1,6, en agitación mecánica a una velocidad de 500 rpm a 50 °C. La agitación continuó durante un periodo de 1 a 24 h. Después, el precipitado se recogió por filtración, se lavó con agua desionizada y se secó a 65 °C.

Caracterización de las muestras

La difracción de polvo de rayos X (XRD) se realizó utilizando un Bruker D8 Advance equipado con un detector de centelleo de cobre y un monocromador de grafito con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). El ángulo 2θ se exploró de 5° a 70° y la velocidad de exploración fue de 3°/min. Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) se recopilaron en el rango de 4000-400 cm^{-1} a través de una técnica de infrarrojo por transformada de Fourier - reflectancia total atenuada en un espectrómetro Nicolet 6700 FTIR fabricado por Thermo Electron Corporation. Las imágenes SEM se registraron en un JEOL JSM-6300 para investigar la morfología y el tamaño de las partículas de las muestras producidas.

El patrón de difracción de polvo de rayos X de la muestra A, que se muestra en el patrón superior de la Figura 1, se identificó por comparación con la base de datos de patrones de difracción de polvo aceptada internacionalmente, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards ahora administrado por el International Centre for Diffraction Data), tarjeta 24-1460 como nitrato de hidróxido de cinc de acuerdo con los picos de difracción característicos que están marcados con los índices de Miller (hkl), como se ve en la Figura 1. El espaciado entre capas observado para la muestra A fue de aproximadamente 0,97 nm, que es de buena concordancia con los informes de la bibliografía (Hussein et al., 2009).

El espectro FTIR de la muestra A, como se ve en los espectros superiores de la Figura 1B, confirmó además que el compuesto era nitrato de hidróxido de cinc. El pico agudo visto a 3573 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace O-H asociado con el ión cinc y se espera que el nitrato de hidróxido de cinc contenga un número relativamente alto de grupos hidróxido. La banda ancha a 3448 cm^{-1} , así como el pico a 1635 cm^{-1} , indicaron la presencia de moléculas de agua en las capas intermedias y/o adsorbidas en la superficie de la molécula. El saliente visto a aproximadamente 3300 cm^{-1} se atribuye a grupos O-H (de Zn-OH y H_2O) unidos por hidrógeno con moléculas de nitrato o agua. El pico intensivo a aproximadamente 1367 cm^{-1} , los picos débiles a aproximadamente 1012 cm^{-1} y el pico débil a 838 cm^{-1} caracterizan diversos modos de vibración del grupo nitrato.

De acuerdo con la bibliografía, un saliente a aproximadamente 1430 cm^{-1} , relacionado con los aniones de nitrato injertados en la capa de hidróxido, debería poder observarse, sin embargo, en este caso el saliente no fue significativo, lo que probablemente indica que el grupo nitrato mantiene su simetría C_{3v} . La banda a 632 cm^{-1} y el pico débil a 519 cm^{-1} se debieron a la flexión del enlace Zn-O-H y la vibración del enlace Zn-O dio como resultado un pico a 464 cm^{-1} . De esta manera, los patrones de difracción de rayos X y los espectros de FTIR permitieron identificar inequívocamente la Muestra A como nitrato de hidróxido de cinc con una fórmula molecular de $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Las muestras B y C dieron un patrón de difracción de polvo de rayos X, que se muestra en la parte central e inferior de la Figura A respectivamente, idéntico a la tarjeta de JCPDS 36-1451, que indica la presencia de óxido de cinc de estructura wurtzita. En los espectros FTIR de las muestras B y C, que se muestran en la parte central e inferior de la Figura 1B, respectivamente, se observaron bandas débiles y anchas a aproximadamente 3372 cm^{-1} que podrían atribuirse al estiramiento O-H de las moléculas de agua adsorbidas. La vibración de los enlaces Zn-O se observó a aproximadamente 500 cm^{-1} .

Absorción foliar de las muestras A, B y C

Se cultivaron plantas de pimienta (*Capsicum annuum* L.cv. campana gigante) en un invernadero con la temperatura controlada a 25/20°C (día/noche). Una semana después de la germinación, cada plántula de pimienta se transfirió a

una maceta de 3 l llena con mezcla para macetas. Se suministraron nutrientes basales a cada maceta añadiendo 5 g de fertilizante de liberación lenta Osmocote (NPK 16:9:12 más micronutriente; Scotts Professional) por maceta.

Las hojas de las plantas de 6 semanas de edad se cortaron en la base de sus pecíolos. Los pecíolos se sumergieron en tubos Eppendorf llenos de una solución nutritiva que contenía todos los nutrientes basales, excepto cinc. Los tubos se insertaron en orificios en el fondo de las placas de Petri. Los limbos se apoyaron en papel de filtro húmedo para crear aproximadamente un 100% de humedad relativa durante el proceso de incubación.

Las superficies de las hojas preparadas se expusieron entonces a una de las cuatro fuentes de cinc diferentes que son las Muestras A, B y C, descritas anteriormente, y una muestra con fines comparativos. Se aplicó un producto comercial, Activist Zn al 30% (Agrichem Co. Ltd.), como muestra de comparación y algunas hojas no se expusieron a ninguna muestra que contuviera cinc para actuar como control. Las muestras A, B y C se dispersaron en agua desionizada para hacer suspensiones homogéneas con la ayuda de un tratamiento ultrasónico y empleando el mismo tensioactivo que se encuentra en Activist Zn al 30% para asegurar la consistencia entre las muestras.

Las tres suspensiones de muestra de cinc sintetizadas y el Activist Zn al 30% se aplicaron en superficies de hojas adaxiales separadas utilizando una micropipeta con un volumen de gota de aproximadamente 5 µl. La cantidad de carga calculada del compuesto fertilizante en cada superficie de la hoja se muestra en la Tabla 1. Después de la aplicación de las muestras que contenían cinc, las hojas se transfirieron a una incubadora y se incubaron durante tres días con la temperatura establecida a 25/20°C (día/noche). La intensidad de la luz en cada estante fue superior a 170 µmol/m²/s (modelo TRISL, Thermoline). Después, las hojas se recolectaron y todo el compuesto de cinc residual en la superficie de la hoja se lavó limpiando las áreas tratadas con bastoncillos de algodón limpios y luego aclarando tres veces con agua desionizada triple. Después, las hojas se secaron al horno a 68°C durante 48 h antes de la digestión con HNO₃ concentrado y H₂O₂ utilizando un digestor de microondas (Milestone Inc). La absorción foliar de cinc se determinó mediante la comparación de la diferencia entre la concentración de cinc encontrada en las hojas tratadas y en las hojas no tratadas. La tabla 1 muestra los resultados del estudio de absorción.

La presente invención proporciona un compuesto fertilizante foliar que demuestra varias propiedades mejoradas. La morfología de las partículas del compuesto fertilizante es de tal forma que el área de superficie en contacto con la hoja se maximiza y las partículas de tamaño nanométrico de tipo laminar proporcionan una movilidad limitada cuando se aplican a la hoja y permiten una buena solubilización. La composición química del compuesto es tal que se encuentra dentro de un intervalo de solubilidad óptimo en el agua, lo que evita una rápida disolución que puede dar como resultado fitotoxicidad, pero logra una mayor tasa de disolución que los óxidos de cinc. Esto asegura una tasa adecuada de liberación controlada del elemento deseado, proporcionando de este modo a la planta un suministro inmediato pero duradero de nutrientes con una sola aplicación. Además, la consideración del papel que puede desempeñar la carga en ayudar a la distribución del compuesto fertilizante, así como limitar la probabilidad de su desplazamiento de la superficie de la hoja después de la aplicación, ha dado lugar a la producción de un compuesto fertilizante con una carga superficial positiva general o potencial en el agua. Esto interactúa con la carga negativa neta presentada por la superficie de la hoja para dar las ventajas analizadas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de fertilizante adecuada para la aplicación foliar que comprende un compuesto de fertilizante nanoparticulado con baja solubilidad en agua y una carga superficial positiva global o potencial en agua a pH neutro, en la que las nanopartículas tienen una relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total mayor de 1:4, opcionalmente mayor de 1:3, opcionalmente entre 1:3 a 1:2.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto de fertilizante tiene al menos una dimensión menor de aproximadamente 500 nm, opcionalmente menor de aproximadamente 250 nm o menor de aproximadamente 100 nm.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que las nanopartículas son nanocristales que tienen una morfología de tipo laminar o plaquetaria.
4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación del área de contacto de una nanopartícula disponible para el contacto con la superficie de una hoja con respecto al volumen de la nanopartícula es al menos 1, opcionalmente al menos 10, 50 o 100.
5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto fertilizante contiene un elemento de nutriente vegetal seleccionado del grupo que consiste en cinc, cobre, hierro, manganeso, boro, molibdeno, cloro, fósforo, potasio, calcio, magnesio y azufre.
6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto fertilizante comprende uno o más grupos capaces de formar una sal soluble en agua con un elemento de nutriente catiónico, seleccionado del grupo que consiste en nitrato, cloruro, sulfato, fosfato y acetato.
7. La composición de la reivindicación 6, en la que el compuesto fertilizante es un nitrato de hidróxido de cinc, preferiblemente $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.
8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de fertilizante comprende además un vehículo líquido acuoso.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el compuesto de fertilizante tiene una baja solubilidad en el vehículo líquido acuoso.
10. La composición de la reivindicación 9, en la que el compuesto fertilizante se dispersa o se suspende en el vehículo líquido.
11. Un método para administrar un nutriente a una planta, incluyendo las etapas de:
 - (a) proporcionar una composición de fertilizante adecuada para la aplicación foliar que comprende un compuesto fertilizante nanoparticulado con baja solubilidad en agua y una carga superficial positiva global o potencial en agua a pH neutro dispersado en un vehículo líquido; y
 - (b) aplicar la composición de fertilizante a la planta,en el que, las nanopartículas tienen una relación de área de superficie de contacto con respecto al área de superficie total mayor de 1:4, opcionalmente mayor de 1:3, opcionalmente entre 1:3 y 1:2.
12. El método de la reivindicación 11, en el que el compuesto fertilizante es un compuesto fertilizante nanocristalino.
13. El método de la reivindicación 12, en el que los nanocristales tienen una morfología de tipo laminar o plaquetaria.
14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, o el método de una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en los que la solubilidad del compuesto fertilizante en agua está entre 0,1 y 1000 mg/l.
15. La composición o el método de la reivindicación 14, en los que el compuesto fertilizante de nanopartículas contiene un elemento de micronutriente vegetal, y la solubilidad del compuesto fertilizante está entre

0,1 y 100 mg/l; o el compuesto fertilizante de nanopartículas contiene un elemento de macronutriente vegetal, y la solubilidad del compuesto fertilizante está entre 100 y 1000 mg/l.

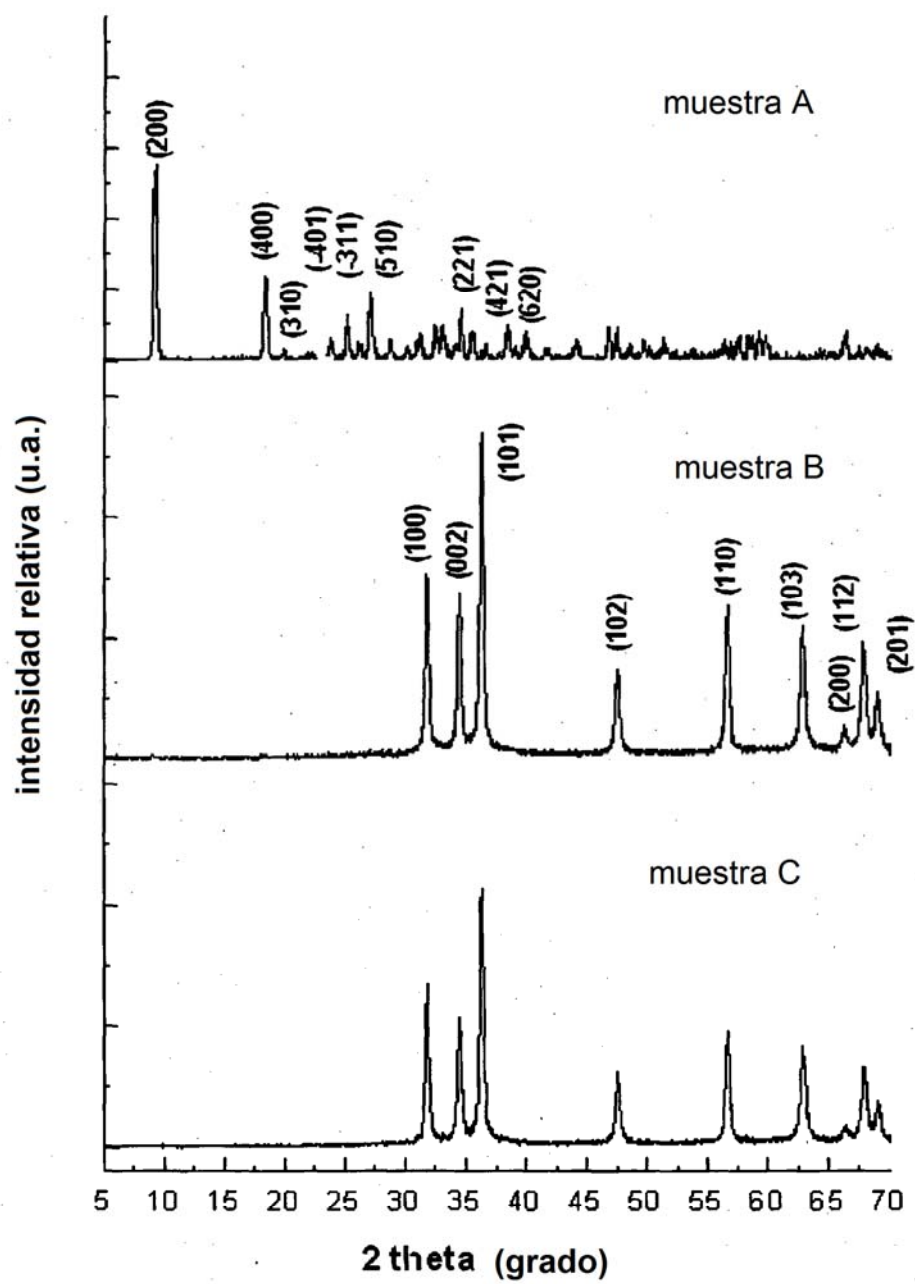


FIG.1A

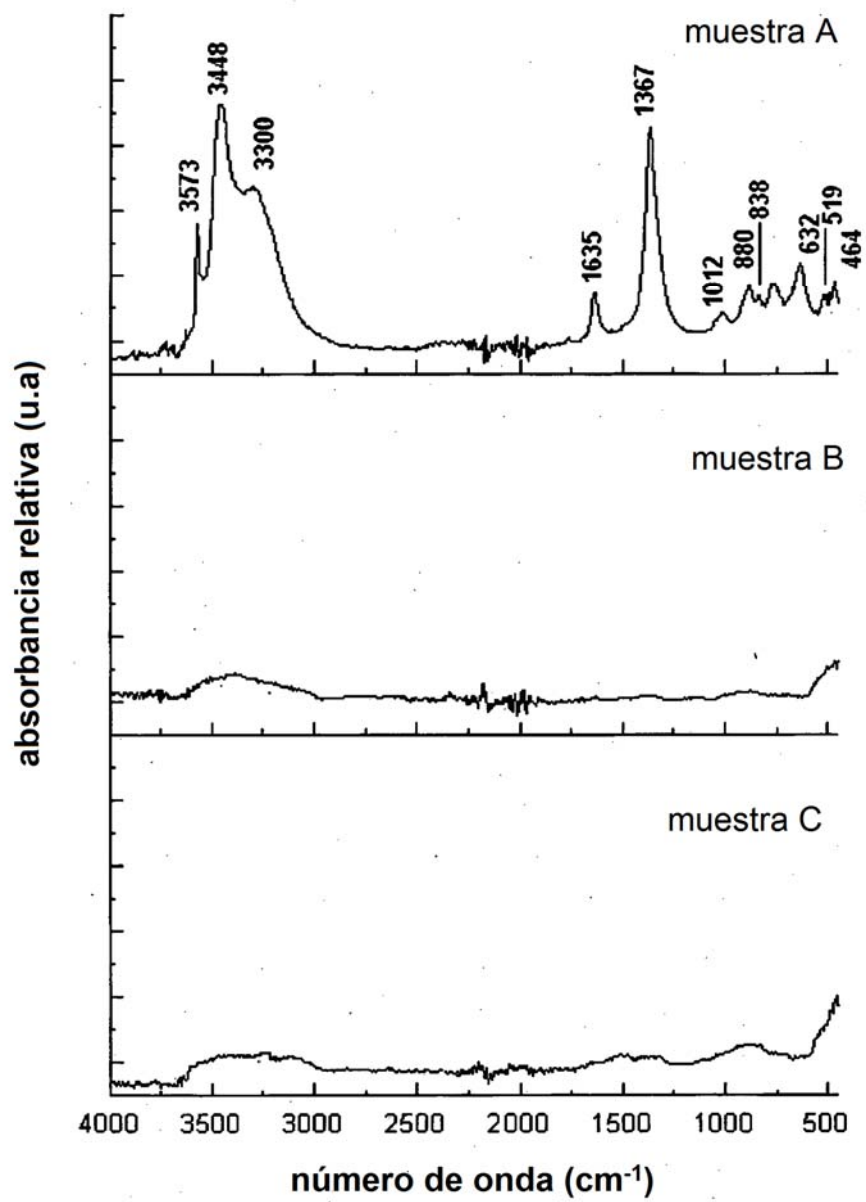


FIG.1B



FIG.2

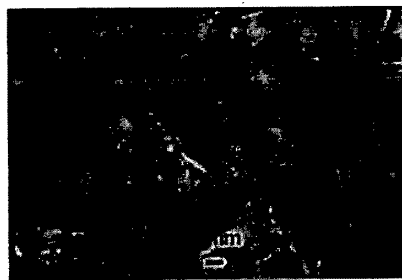


FIG.3



FIG.4

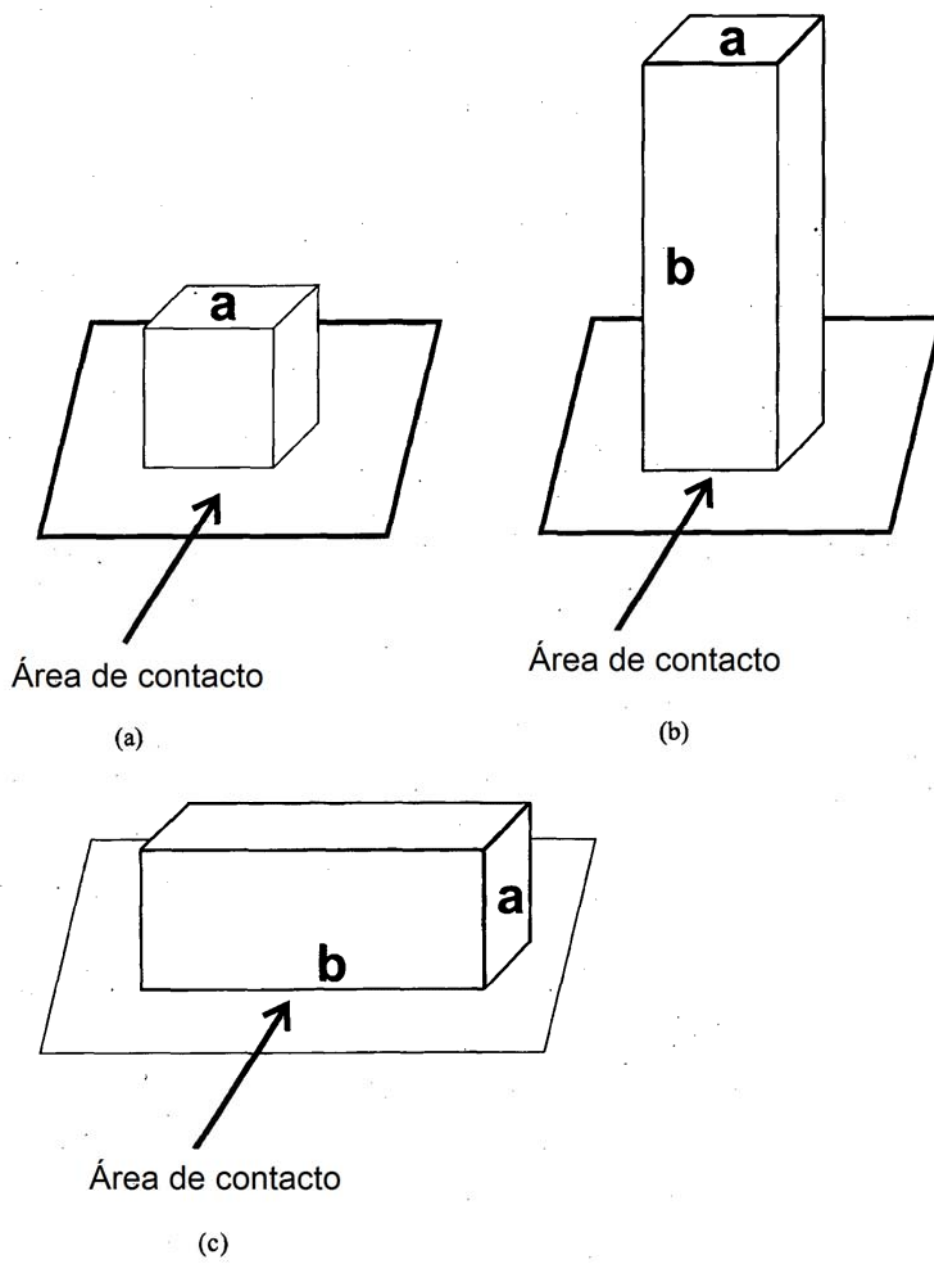


FIG.5