



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102014002897-8 A2

(22) Data do Depósito: 06/02/2014

(43) Data da Publicação: 20/10/2015
(RPI 2337)



(54) **Título:** COMPOSTOS POLIMÉRICOS
CONTENDO TURFAS E SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS, PROCESSO PARA O PREPARO
DOS MESMOS E SEU USO

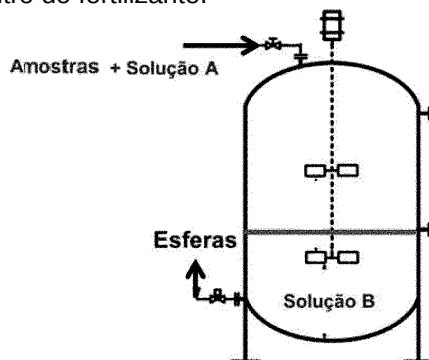
(51) **Int. Cl.:** C05F 11/02

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL
PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) **Inventor(es):** ANDRÉ HENRIQUE ROSA,
CAMILA DE ALMEIDA MELO, LEONARDO
FERNANDES FRACETO

(74) **Procurador(es):** FABÍOLA DE MORAES
SPIANDORELLO

(57) **Resumo:** COMPOSTOS POLIMÉRICOS
CONTENDO TURFAS E SUBSTÂNCIAS HÚ-
MICAS, PROCESSO PARA O PREPARO DOS
MESMOS E SEU USO A invenção se refere
ao desenvolvimento de um composto para ser
empregado como fertilizante de liberação
controlada de micronutrientes para os solos.
Para isto, apresenta como grande diferencial o
uso de turfas e de substâncias húmicas
extraídas de turfas enriquecidas com os
micronutrientes essenciais cobre, cobalto, ferro,
manganês, níquel e zinco no preparo do
fertilizante, bem como o encapsulamento do
fertilizante com material polimérico. O uso de
turfas e de substâncias húmicas infere ao
composto um alto teor de matéria orgânica e
o encapsulamento com o material polimérico
permite dar forma esférica ao fertilizante,
além de permitir a entrada gradual de água
dentro do fertilizante.



**COMPOSTOS POLIMÉRICOS CONTENDO TURFAS E SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS, PROCESSO PARA O PREPARO DOS MESMOS E SEU USO**

CAMPO DA INVENÇÃO

[1] A presente invenção se insere no campo de
5 aplicação da Química, Farmácia, Microbiologia,
Biotecnologia e, mais especificamente, na área de
agricultura, uma vez que se refere ao desenvolvimento de um
fertilizante organo-mineral contendo turfas e substâncias
húmicas, encapsulado em polímero esférico que age como
10 sistema de liberação controlada de micronutrientes para os
solos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[2] As grandes discussões mundiais estão baseadas no
disparado crescimento populacional e a consequente
15 necessidade de alimentos a um baixo custo para suprir esta
população. Para isto, o desenvolvimento de novas
tecnologias que aumentem a fertilidade dos solos já
agricultáveis se faz necessário para que essa questão seja
resolvida de forma sustentável.

20 [3] Uma das desvantagens da aplicação dos
fertilizantes convencionais é a grande perda dos nutrientes
para o ambiente, pois a planta não consegue absorver tudo
que é disponibilizado a partir do fertilizante. Dessa
forma, o ideal seria que os nutrientes fossem liberados de
25 forma gradual para o meio, consequentemente para a planta.

[4] A produtividade agrícola está diretamente
vinculada à disponibilidade de água, nutrientes e teor de
matéria orgânica. Aliar estas características em um mesmo
material seria de grande valia para o desenvolvimento
30 agrícola. Além disso, o fertilizante de liberação

lenta/controlada (CRF da sigla Controlled Release Fertilizer) é uma alternativa possível para a melhora da produtividade agrícola, pois este permite que os nutrientes sejam liberados para as plantas conforme a necessidade das
5 mesmas, ou seja, de maneira gradual, aumentando assim a qualidade da produção e evitando, por consequência, uma contaminação ambiental causada pelo excesso dos nutrientes nos ambientes aquáticos e terrestres. A proposta do novo fertilizante irá permitir a liberação gradual dos
10 micronutrientes para o ambiente e a incorporação de matéria orgânica ao solo.

Nutrientes para plantas

[5] O crescimento e a produtividade de plantas estão associados principalmente à disponibilidade de água e
15 nutrientes. Desta forma, é fundamental o desenvolvimento de sistemas que permitam a máxima utilização destes nutrientes de maneira a se evitar o desperdício e contaminação ambiental. Os micronutrientes são elementos essenciais para o crescimento das plantas. Em concentrações relativamente
20 pequenas já auxiliam no transporte de outras substâncias, na ação de enzimas e na fotossíntese e formação de parede celular. Porém em concentrações elevadas podem ser tóxicos e prejudicar o desenvolvimento ou até mesmo causar a morte das plantas.

25 [6] Os principais micronutrientes que podem ser citados são o cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco. O cobre (Cu) atua em processos enzimáticos que envolvem a fotossíntese e a respiração das plantas. A deficiência de cobre prejudica o bom desempenho destas
30 enzimas e diminui assim a taxa de fixação de CO₂

interferindo no processo de fotossíntese. Como consequência, ocorre a redução do crescimento foliar das plantas. A disponibilidade de cobre nos solos está sempre associado primeiramente ao pH da solução do solo e principalmente ao teor de matéria orgânica presente. Em pH menores, o cobre está presente na forma Cu^{+2} o qual sofre um processo de absorção ativa. Quando em concentrações elevadas, é preciso diminuir a disponibilidade do mesmo por meio da calagem, aumentando o pH da solução do solo. A matéria orgânica é a reação mais importante que controla a disponibilidade do cobre. A interação cobre e matéria orgânica é bastante estudada e conhecida por ser uma das mais fortes interações entre um elemento e a matéria orgânica do solo.

[7] O cobalto (Co) é um micronutriente aliado à fixação de nitrogênio. Por estar presente na composição de enzimas que catalisam reações bioquímicas onde as bactérias fixadoras de nitrogênio participam, a deficiência deste elemento causa a diminuição da fixação de nitrogênio e por consequência a menor produtividade das plantas. A forma disponível é Co^{+2} e depende do pH do meio e da presença de agentes complexantes.

[8] O ferro (Fe) está associado principalmente ao transporte de substâncias e elétrons fundamentais no processo de respiração. Encontra-se em duas formas disponíveis no solo, Fe^{+2} e Fe^{+3} , dependendo das condições do meio de pH, potencial redox e agentes complexantes. A deficiência de ferro nos solos influencia no brotamento de novas folhas e frutos.

[9] O manganês (Mn) forma diversos minerais com

valências dos cátions Mn^{+2} , Mn^{+3} e Mn^{+4} . Isto faz com que este elemento participe principalmente das reações de oxido-redução nas plantas como o transporte de elétrons na fotossíntese.

5 [10] O níquel (Ni) é um micronutriente importante nas reações catalisadoras de enzimas que atuam nas ciclagens de carbono e nitrogênio. Está presente na forma de Ni^{+2} e a deficiência deste elemento acarreta problemas de defesa das plantas contra doenças.

10 [11] O elemento zinco (Zn) é uma dos mais importantes nas reações enzimáticas das plantas. Apesar dessa importância a deficiência deste elemento nas plantas não acarreta em grandes danos, somente influenciando em pequenas proporções a fotossíntese.

15 Matéria orgânica dos solos

 [12] A matéria orgânica (MO) também é fundamental para o crescimento de plantas e conservação do solo. Solos que contém grande quantidade de MO são capazes de reter maior quantidade de água, sustentar com mais facilidade plantas e
20 ainda reter e disponibilizar nutrientes conforme a planta necessite. A formação da MO se dá a partir da decomposição do material vegetal pela ação dos microrganismos. Dependendo do material de origem e do estágio de decomposição, é possível encontrar diferentes composições
25 de MO. Cerca de 20 % da matéria orgânica dos solos são constituídas de compostos orgânicos com estrutura química definida, como carboidratos, aminoácidos, proteínas e hidrocarbonetos. Essa fração é chamada de matéria orgânica lábil (MOL), ou seja, uma MO de fácil degradação para os
30 microrganismos e, portanto, recente e constantemente

renovada e transformada. Os 80 % restantes pertencem a um grupo de compostos de estrutura química indefinida, são resistentes à degradação e, devido a isso, possuem um tempo de permanência longo no ambiente. A esta fração dá-se o nome de matéria orgânica refratária (MOR), ou seja, um material já degradado pelos microrganismos, já estabilizado e de grande importância nos processos de sorção de nutrientes.

Turfas

[13] As turfas são materiais considerados como um tipo de solo rico em MO formadas a partir do processo de decomposição e humificação de material vegetal por meio da biota do solo sob condições anóxicas, na maioria das vezes. O processo de formação das turfas pode levar de centenas a milhares de anos. Estas compreendem aproximadamente 3 % da crosta terrestre e são comumente encontradas em ambientes temperados e em menor parte em ambientes tropicais.

[14] A principal constituição das turfas são os compostos de lignina, celulose e substâncias húmicas. Estes compostos apresentam grupos funcionais polares em sua estrutura química como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e fenóis que são responsáveis pela interação e ligação com espécies/contaminantes orgânicos e inorgânicos. Devido a suas características, as turfas podem ser empregadas em diferentes aplicações: tratamento de água, monitoramento ambiental, combustíveis, fertilizantes de solos e até mesmo na medicina humana e veterinária. A capacidade de interação de turfas com compostos metálicos ou até mesmo com compostos orgânicos depende da composição e características estruturais químicas das turfas, o que

varia de acordo com a origem do material vegetal, bem como de fatores como o clima, relevo e vegetação da região.

[15] Uma das aplicações das turfas é a adsorção com espécies metálicas para fins de remediação ambiental. Os metais cobre, chumbo, zinco e cádmio se destacam nos trabalhos envolvendo o processo de adsorção em amostras de turfas tropicais e temperadas. Outra aplicação das turfas que se destaca é o uso deste material como fertilizantes orgânicos. Os usos das turfas proporcionam uma melhora no desenvolvimento das plantas em geral, devido principalmente ao fato de agregar matéria orgânica. A junção destas aplicações pode fazer da turfa uma possível alternativa para a melhoria da produtividade agrícola associando a adsorção de micronutrientes e a grande quantidade de matéria orgânica. Entretanto, as deficiências nos estudos que avaliem a capacidade de turfas tropicais em adsorver determinados nutrientes sob diferentes condições experimentais e que, posteriormente, avaliem a liberação dos mesmos nutrientes ainda é um fator limitante para uma aplicação na agricultura.

Substâncias húmicas

[16] Uma fração importante da matéria orgânica do solo são as substâncias húmicas (SH). Estas são resultantes da decomposição de restos vegetais e animais, têm como característica a coloração escura, elevada massa molecular e estrutura química não definida. A formação das SH ainda é bastante discutida, porém algumas vias de formação são aceitas, sendo os principais precursores dessas vias as ligninas, os produtos de decomposição das ligninas como os aldeídos fenólicos, os polifenóis e os açúcares. Não há uma

estrutura definida das SH, pois o alto grau de heterogeneidade e os diferentes graus de decomposição afetam substancialmente a estrutura química.

[17] A principal função mais citada das SH no ambiente
5 é sua capacidade de complexar e precipitar espécies catiônicas, como os metais, e também adsorver compostos orgânicos. Esta função é conseguida devido aos grupos funcionais presentes na estrutura química das SH, como os grupos carboxílicos, fenólicos e cetônicos, os quais são
10 responsáveis pela interação. A capacidade das SH em complexar espécies metálicas tem sido bastante avaliada, porém como a estrutura das SH é uma característica intrínseca de cada local em função do tipo de vegetação, umidade e temperatura, é necessário avaliar a capacidade de
15 complexação de cada amostra. A forte interação das SH com espécies metálicas, como por exemplo, os nutrientes: cobre, ferro e zinco, acaba por formar um complexo SH-nutriente, influenciando assim a disponibilidade e o transporte destes para as plantas, além de tornar as SH mais atrativas do
20 ponto de vista agrícola devido ao possível enriquecimento destes com nutrientes. O conhecimento prévio da capacidade de complexação das SH com nutrientes possibilita avaliar as condições de estabilidade e solubilidade do complexo e assim auxiliar no entendimento da disponibilização dos
25 nutrientes para as plantas. Uma outra condição que pouco se destaca na literatura é a questão da competitividade entre os nutrientes nos complexos com as SH. Poucos são os estudos que abordam a complexação e competição entre macro e micronutrientes em solos, em especial contendo matéria
30 orgânica na forma de SH do ponto de vista agrícola. Os

estudos de capacidade de troca permitem avaliar como o processo de competição ocorre no ambiente natural, sob diferentes condições iniciais dos nutrientes no solo permitindo inferir sobre os processos de troca que ocorrem e influenciam na biodisponibilidade de espécies as plantas.

Fertilizantes de liberação lenta/controlada

[18] Uma possível forma de melhorar a eficiência da utilização de nutrientes reduzindo os riscos ambientais causados pela sua aplicação é o uso de fertilizantes de liberação lenta/controlada (CRF). Estes são definidos como fertilizantes que contêm nutrientes para plantas em uma forma na qual primeiro: retarda a sua disponibilidade de absorção e uso depois da aplicação, segundo: que está disponível para plantas significativamente por maior tempo do que outro fertilizante de referência.

[19] O enquadramento de um fertilizante de liberação lenta/controlada depende de três condições que devem ser atendidas em condições de temperatura ambiente (25 °C): 1) não mais do que 15 % dos nutrientes devem ser liberados em 24 horas, 2) não mais do que 75 % dos nutrientes devem ser liberados durante 28 dias, 3) pelo menos 75 % dos nutrientes serem liberados no estágio estático. Para que estas condições sejam atendidas o fertilizante de liberação lenta/controlada precisa ser produzido sob diferentes condições dos fertilizantes comuns. O principal diferencial do fertilizante de liberação lenta/controlada é a introdução de uma camada protetora do grânulo, a qual permite que a água vá sendo permeada lentamente para dentro do grânulo dissolvendo-o gradualmente. Essa camada protetora normalmente é feita de diferentes materiais,

porém estes devem apresentar características como: baixa solubilidade, para evitar a rápida dissolução em meio aquoso; permeabilidade, para que a água possa adentrar o grânulo e assim dissolver o nutriente; e degradável, para
5 que a biota do solo possa auxiliar na degradação do material e não contaminar o ambiente.

[20] As turfas e as substâncias húmicas (SH) extraídas de turfas são possíveis materiais que podem ser empregados em sistemas de liberação controlada. Uma vez que as turfas
10 são constituídas de lignina, celulose e demais compostos que podem ser polimerizados, estas poderiam atuar como polímeros para o encapsulamento de fertilizantes. Porém estas mesmas estruturas em sua composição dão a capacidade de adsorver outras espécies químicas como os metais. Desta
15 forma, a turfa enriquecida com metais (ou micronutrientes) atuaria como um fertilizante de liberação lenta/controlada por si só. As SH extraídas das turfas também atuam de forma semelhante. Desta forma, a utilização de turfas e SH na produção de fertilizantes de liberação lenta/controlada
20 agregaria a estes a vantagem de além de conter os nutrientes essenciais as plantas, conter ainda a matéria orgânica tão fundamental para a qualidade dos solos.

ESTADO DA TÉCNICA

[21] O pedido de patente CN101781155 refere-se à
25 produção de um substrato composto por turfas, vermiculita, perlita, palha, compostos de cogumelo, ureia revestida de liberação controlada e fertilizantes revestidos de liberação controlada denominado fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio com aplicabilidade em mudas de
30 hortaliças. Tal composição emprega apenas nitrogênio como

nutriente enquanto a presente invenção tem por objetivo agregar em um mesmo material todos os micronutrientes essenciais para o desenvolvimento de plantas e também a matéria orgânica, empregando turfas ou substâncias húmicas extraídas das turfas enriquecidas com micronutrientes, tais como cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco, em sua composição.

[22] O desenvolvimento de uma espuma de ter-polímero de ureia com fenol de metileno foi descrito no pedido de patente WO0237947 para preenchimento de vasos, condicionantes de solo ou substituinte de solo. O produto desenvolvido melhora a retenção de água e com isso mantém a zona de raiz aerada e promove a liberação gradual de nitrogênio. Tal produto ainda pode ser utilizado como substituinte de turfas em vasos, ser incorporado aos solos e servir como camada de solo temporária para estabelecimento de plantas. A presente invenção é caracterizada como fertilizante de liberação controlada para os micronutrientes e é constituída de turfas e substâncias húmicas de turfas e, portanto, não se assemelha com este pedido de patente, pois não é utilizada como substituinte de turfas, nem tampouco como substituinte de solos.

[23] O pedido de patente PL159137 descreve um método para obtenção de um fertilizante nitrogenado de tempo de liberação prolongado a base de componentes orgânicos na forma de turfas, casca, lenhite de polímero de celulose, cálcio na forma de cinzas de lenhite e nitrogênio na forma de carbamida. O produto foi desenvolvido a partir da mistura de determinadas quantidades destes componentes em

condições de temperatura e tempos definidos. Apesar deste pedido requerer um fertilizante de liberação controlada contendo turfa em sua composição, o mesmo não se assemelha com a presente invenção pois, o nutriente utilizado, no caso deste pedido de patente é o nitrogênio e no caso da invenção proposta são os micronutrientes e, além disso, não ocorre a mistura de diferentes materiais como turfa, casca e lenhite e, sim, apenas a turfa ou substâncias húmicas de turfas.

Objetivo e Vantagens da Invenção

[24] O objetivo da presente invenção é: o desenvolvimento de um fertilizante de liberação lenta/controlada utilizando turfas e substâncias húmicas enriquecidas com micronutrientes o qual disponibiliza os micronutrientes para o meio de maneira gradual. No mercado existem somente os fertilizantes orgânicos a base de turfa sem adição de nutrientes e existem também os fertilizantes de liberação lenta/controlada somente com nutrientes sem adição de material orgânico. O presente invento possui em um mesmo produto os dois principais constituintes para o desenvolvimento das plantas: nutrientes e matéria orgânica.

[25] As principais vantagens que podem ser enunciadas pelo uso dos fertilizantes de liberação lenta/controlada incluem a redução na quantidade de substâncias a serem aplicadas, diminuição do risco de contaminação/poluição ambiental (decorrentes da lixiviação de nutrientes para corpos aquáticos), redução da quantidade de energia gasta uma vez que se reduz o número de aplicações necessárias comparadas às formulações convencionais, aumentando assim a produtividade agrícola e minimizando custos e o aumento da

segurança das pessoas responsáveis pela aplicação do produto no campo, dentre outros.

[26] O produto pode ser produzido na indústria de fertilizantes e outros produtos para agricultura, podendo
5 ser empregado em áreas agricultáveis a princípio para diferentes tipos de culturas.

BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[27] A invenção se refere ao desenvolvimento de um composto para ser empregado como fertilizante de liberação
10 controlada de micronutrientes para os solos. Para isto, apresenta como grande diferencial o uso de turfas e de substâncias húmicas extraídas de turfas enriquecidas com os micronutrientes essenciais cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco no preparo do fertilizante, bem como o
15 encapsulamento do fertilizante com material polimérico. O uso de turfas e de substâncias húmicas infere ao composto um alto teor de matéria orgânica, a qual é de fundamental importância pra o desenvolvimento das plantas e também para a qualidade dos solos. O encapsulamento com o material
20 polimérico permite dar forma esférica ao fertilizante, além de permitir a entrada gradual de água dentro do fertilizante. Essa entrada gradual de água aliada com outros fatores como incidência de radiação solar, microbiota do solo, acidez do solo, chuva e ventos permite
25 que o material orgânico (turfa e substâncias húmicas) sofra modificações e libere os micronutrientes previamente adsorvidos de maneira lenta para o solo e plantas. A liberação gradual dos micronutrientes para os solos e plantas aumenta a produtividade agrícola, evita
30 desperdícios de recursos a partir da lixiviação dos

fertilizantes para corpos hídricos que levam à contaminação ambiental de mananciais pelo excesso destes nutrientes.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[28] A Figura 1 mostra o reator utilizado para o
5 preparo das esferas poliméricas.

[29] A Figura 2 mostra esferas poliméricas preparadas com amostras de turfas TSA-Micro, TSI-Micro, TSA-SH-Micro, TSI-SH-Micro e controle.

[30] A Figura 3 representa graficamente as
10 concentrações dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco nas amostras de esferas poliméricas produzidas a partir das amostras de turfas TSA e TSI e das amostras de SH TSA-SH e TSI-SH enriquecidas com nutrientes e nas amostras de esferas poliméricas controle.

[31] A Figura 4 representa graficamente a liberação
15 dos micronutrientes cobre (-■-), cobalto (-★-), ferro (-●-), manganês (-□-), níquel (-☆-) e zinco (-○-) nas amostras de esferas poliméricas produzidas com amostras de turfas TSA e TSI e nas amostras de substâncias húmicas de turfas
20 TSA-SH e TSI-SH em diferentes valores de pH com enriquecimento dos nutrientes.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[32] O processo para o preparo de compostos
poliméricos contendo turfas e substâncias húmicas
25 compreende as etapas de:

- coleta das amostras de turfa e extração das substâncias húmicas das amostras de turfa;
- enriquecimento das amostras com micronutrientes; e
- preparo das esferas poliméricas.

30 [33] Para obter os compostos poliméricos de liberação

lenta/controlada contendo as turfas e substâncias húmicas, foram utilizadas amostras de turfas e de substâncias húmicas extraídas de turfas.

[34] Para isso, as turfas foram coletadas em dois
5 locais diferentes no estado de Sergipe, Brasil: Turfeira de Santo Amaro das Brotas - TSA ($36^{\circ}58'52''\text{W}$; $10^{\circ}49'3''\text{S}$) e Turfeira da Serra de Itabaiana - TSI ($37^{\circ}20'25''\text{W}$; $10^{\circ}45'29''\text{S}$).

[35] As coletas foram feitas por amostragem composta
10 ($n=5$), a uma profundidade de 0 a 20 cm da superfície. As amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, secas ao ar, trituradas e homogeneizadas em gral de porcelana e peneiradas de 1-2 mm.

[36] Em seguida, as substâncias húmicas das duas
15 turfeiras (denominadas TSA-SH e TSI-SH) foram extraídas usando o procedimento de extração alcalina.

[37] Assim, uma massa de turfa foi separada em um béquer e adicionou-se NaOH 0,05 - 0,1mol L⁻¹, obedecendo-se a proporção de 1:10 (turfa/extrator).

[38] Em seguida, o béquer foi mantido sob agitação por
20 4-6 horas e, posteriormente, esperou-se a decantação por 20-24 horas. As SH (sobrenadante) foram separadas e levadas em rota evaporador para concentração. Posteriormente, as amostras de SH foram secas em estufa a 40-45 °C e
25 homogeneizadas em gral de porcelana.

[39] Em seguida, foram preparadas esferas poliméricas com amostras de turfas TSA-Micro e TSI-Micro enriquecidas com micronutrientes e amostras de substâncias húmicas TSA-SH-Micro e TSI-SH-Micro, também enriquecidas.

[40] O procedimento adotado para o enriquecimento das
30

amostras de turfas TSA-Micro e TSI-Micro e de substâncias húmicas TSA-SH-Micro e TSI-SH-Micro está mais bem descrito abaixo:

Enriquecimento das amostras de turfas TSA-Micro e TSI-

5 Micro

[41] Para cada amostra de turfa (TSA e TSI), foi adicionada a um béquer contendo uma solução multi elementar dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco, na concentração final de cada elemento de $5,0 \pm 0,2$ mgL^{-1} e em pH $6,0 \pm 0,2$, o qual é ajustado com HCl ou NaOH $6,0 \text{mol L}^{-1}$ ou $1,0 \text{mol L}^{-1}$.

[42] Após a adição das amostras de turfas, o béquer foi agitado a cada 2 ou 6 horas por um período de 24 horas. Em seguida, o sobrenadante foi descartado de maneira adequada e as turfas com os micronutrientes já adsorvidos foram separadas e colocadas em placas de petri para secagem a temperatura de $40-45^\circ\text{C}$.

[43] Este procedimento foi repetido três vezes a fim de se obter uma massa final de pelo menos 5,0g de cada amostra de turfa enriquecida para o preparo das esferas.

Enriquecimento das amostras das substâncias húmicas TSA-SH-Micro e TSI-SH-Micro

[44] O enriquecimento das amostras de substâncias húmicas TSA-SH-Micro e TSI-SH-Micro foi realizado conforme descrito a seguir:

[45] Uma solução contendo $1000,0 \pm 1 \text{mgL}^{-1}$ (m/v) de SH (TSA-SH e TSI-SH) foi separada em um béquer e, em seguida, o pH foi ajustado para $4,5 \pm 0,2$.

[46] Em seguida, uma solução multi elementar (pH 4,5) contendo micronutrientes foi adicionada à solução de SH.

[47] Para a amostra TSA-SH, a solução compreendia cobre $60,0 \pm 1$; cobalto, $50,0 \pm 1$; ferro, $60,0 \pm 1$; manganês, $40,0 \pm 1$; níquel, $40,0 \pm 1$ e zinco, $5,0 \pm 0,5 \text{ mgL}^{-1}$.

[48] Para a amostra TSI-SH, a solução compreendia
5 cobre, $40,0 \pm 1$; cobalto, $30,0 \pm 1$; ferro, $60,0 \pm 1$; manganês, $30,0 \pm 1$; níquel, $20,0 \pm 1$ e zinco, $3,0 \pm 0,3 \text{ mgL}^{-1}$.

[49] A solução final da mistura de SH e dos micronutrientes foi mantida sob agitação constante por cerca de 20/30 minutos. Em seguida, esta solução mistura
10 foi adicionada de uma solução de alginato de sódio 2-3 % (m/v) e homogeneizada.

[50] Por fim, a solução final foi adicionada gota a gota sob uma solução de CaCl_2 15-20 % (m/v) com o auxílio de um reator e uma bomba peristáltica.

15 [51] Para a obtenção das esferas poliméricas, foram realizados os mesmos procedimentos no preparo das esferas com as amostras de turfas e no preparo das esferas com as amostras de SH.

[52] O processo de obtenção das esferas está melhor
20 descrito abaixo:

[53] As amostras de turfa TSA e TSI já enriquecidas com os micronutrientes foram adicionadas à uma solução de alginato de sódio 2-3% (m/v), homogeneizadas.

[54] Posteriormente, esta mistura foi gotejada sob
25 uma solução de CaCl_2 15-20% (m/v) com o auxílio de um reator e uma bomba peristáltica.

[55] O reator possuía uma haste de agitação, o que permitia uma dispersão da gota e não permitia, assim, que esta pingasse sempre no mesmo local e se aglomerasse
30 (Figura 1).

[56] A velocidade da bomba peristáltica foi controlada para manter um fluxo ideal para que a gota caísse de maneira uniforme. Cabe observar que o pH das soluções de alginato de sódio e CaCl_2 foi controlado para o valor de pH ideal encontrado nos experimentos de enriquecimento dos micronutrientes.

[57] Após cessar a última gota, a agitação do reator foi desligada e a parte inferior do reator foi aberta para descarte da solução de CaCl_2 restante e coleta das esferas. Após o preparo de cada batelada de esferas, estas eram sempre lavadas exaustivamente com água deionizada para retirar o residual de possíveis cátions interferentes.

[58] Na Figura 2, estão mostradas as fotos de cada esfera polimérica preparada. Observa-se que as esferas preparadas com as amostras de turfas apresentaram tamanhos variados entre 0,5 a 1,0 cm. Isto acontece, pois a amostra de turfa contém diferentes minerais, areia e matéria orgânica que influenciam na granulometria da amostra.

[59] Já as esferas preparadas com as amostras de substâncias húmicas apresentaram forma regular e circular definida com tamanhos bem iguais entre si variando de 2 a 4 mm. Cabe ressaltar que as esferas com as amostras contendo os micronutrientes ficaram ainda mais regulares e com forma definida.

Caracterização das esferas poliméricas

[60] As esferas foram caracterizadas em função da concentração inicial dos micronutrientes. Desta maneira as amostras foram decompostas em bloco digestor a 150 °C com 10 mL de HNO_3 concentrado e cerca de 3 mL de H_2O_2 30% por 4 horas. As amostras foram decompostas em triplicata. A

concentração dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco foram quantificadas por emissão atômica.

[61] Na Figura 3 estão apresentadas as concentrações
5 iniciais dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês e níquel obtidas pela decomposição das esferas poliméricas.

Liberação de micronutrientes das amostras de esferas poliméricas

10 [62] Os experimentos de liberação dos micronutrientes a partir das esferas poliméricas foram feitos utilizando-se de cerca de 3,0 g da cada amostra de esfera: CONTROLE; TSA-Micro; TSI-Micro, TSA-SH-Micro e TSI-SH-Micro.

[63] As amostras foram transferidas para erlenmeyers
15 contendo 250 mL de água deionizada com pH ajustados para 4,5 e 6,0 com solução de HCl ou NaOH 6,0mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação constante e temperatura controlada (25 ± 1 °C) durante 30 dias. Em
tempos pré-determinados, alíquotas de 1 mL foram retiradas
20 para posterior análise dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco por emissão atômica. Os experimentos foram feitos em triplicata.

[64] No experimento CONTROLE não foi detectável
nenhuma concentração dos micronutrientes, mostrando que não
25 há a liberação destes para o meio. Este comportamento já era esperado uma vez que em nenhuma das soluções utilizadas para o preparo das esferas continha os micronutrientes avaliados.

[65] A Figura 4 apresenta os comportamentos obtidos
30 nos experimentos de liberação das esferas contendo as

amostras de turfas e de substâncias húmicas enriquecidas com os micronutrientes. Pode-se observar que os micronutrientes zinco, manganês, níquel e cobalto são facilmente liberados para o meio e alcançam o equilíbrio
5 passados 2 dias de experimento, tanto para as amostras TSA e TSI em ambos valores de pH. Não foram observadas diferenças entre os valores de pH avaliados. Na amostra TSI é possível observar maiores concentrações dos micronutrientes liberados, principalmente para o
10 micronutriente ferro.

[66] Para as amostras de substâncias húmicas, o micronutriente manganês se destaca quando comparado com os demais, pois em todos os gráficos o manganês é liberado em concentrações elevadas. Novamente para a amostra TSI o
15 elemento ferro é liberado em concentrações maiores do que para a amostra TSA. Estas diferenças se devem as diferenças estruturais encontradas nas análises de caracterização feitas no início do trabalho.

[67] Do ponto de vista de um fertilizante de liberação
20 controlada, é necessário que este tipo de fertilizante apresente alguns parâmetros comportamentais bem definidos como: a) não mais do que 15 % do nutriente seja liberado em 24 horas e b) não mais do que 75 % do nutriente seja liberado em 28 dias. Admitindo-se estes parâmetros, é
25 possível dizer que as esferas poliméricas contendo as amostras de turfas e de substâncias húmicas podem se enquadrar como um fertilizante de liberação controlada.

REIVINDICAÇÕES

1. Compostos poliméricos contendo turfas e substâncias húmicas, **CARACTERIZADOS POR** compreenderem turfas e
5 substâncias húmicas extraídas de turfas enriquecidas com os micronutrientes essenciais cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco e encapsuladas com material polimérico.

2. Compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADOS** pelo fato de o
10 encapsulamento com o material polimérico gerar esferas com tamanho entre 0,5 e 1,0 cm para as amostras de turfas e 2 a 4 mm para as amostras de substâncias húmicas.

3. Processo para o preparo de compostos poliméricos contendo turfas e substâncias húmicas, como definidos na
15 reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

A) coleta das amostras de turfa e extração das substâncias húmicas das amostras de turfa;

B) enriquecimento das amostras com micronutrientes; e

20 C) preparo das esferas poliméricas.

4. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de a etapa A compreender:

- coleta por amostragem composta ($n=5$);

25 - profundidade de 0 a 20 cm da superfície;

- armazenamento das amostras em sacos de polietileno;

- secagem ao ar;

- trituração e homogeneização em gral de porcelana;

- peneiração de 1-2 mm;

30 - extração alcalina das substâncias húmicas das

turfas.

5. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de a extração alcalina compreender:

- 5 - mistura de uma massa de turfa com NaOH 0,05-0,1 molL⁻¹, obedecendo-se a proporção de 1:10 (turfa/extrator);
- agitação por 4-6 horas;
- decantação por 20-24 horas;
- separação das SH sobrenadantes;
- 10 - concentração das SH sobrenadantes em rota evaporador;
- secagem das amostras em estufa a 40-45 °C;
- homogeneização em grau de porcelana.

6. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de na etapa B o enriquecimento das amostras de turfas com os micronutrientes compreender:

- adição de uma solução multi elementar dos micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e
- 20 zinco, na concentração final de cada elemento de 5,0±0,2 mgL⁻¹ para cada amostra de turfa (TSA e TSI);
- ajuste do pH das soluções para 6,0 ± 0,2, o qual é ajustado com HCl ou NaOH 6,0 molL⁻¹ ou 1,0 molL⁻¹;
- agitação a cada 2 ou 6 horas por um período de 20-24
- 25 horas;
- descarte do sobrenadante e separação das amostras de turfas com os micronutrientes já adsorvidos;
- secagem das amostras em placas de petri a 40-45 °C.

7. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de

o procedimento ser repetido três vezes a fim de se obter uma massa final de pelo menos 5,0 g de cada amostra de turfa enriquecida para o preparo das esferas.

8. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de na etapa B o enriquecimento das amostras de substâncias húmicas compreender:

- solução contendo $1000,0 \pm 1 \text{ mgL}^{-1}$ (m/v) de substâncias húmicas;

- ajuste do pH da solução para $4,5 \pm 0,2$;

- adição de uma solução multi elementar (pH 4,5) contendo micronutrientes;

- agitação constante por cerca de 20/30 minutos;

- a solução final é utilizada na etapa C.

9. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de na amostra de substância húmica TSA-SH, a solução multi elementar compreender: cobre $60,0 \pm 1$; cobalto, $50,0 \pm 1$; ferro, $60,0 \pm 1$; manganês, $40,0 \pm 1$; níquel, $40,0 \pm 1$ e zinco, $5,0 \pm 0,5 \text{ mgL}^{-1}$.

10. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de na amostra de substância húmica TSI-SH, a solução multi elementar compreender: cobre, $40,0 \pm 1$; cobalto, $30,0 \pm 1$; ferro, $60,0 \pm 1$; manganês, $30,0 \pm 1$; níquel, $20,0 \pm 1$ e zinco, $3,0 \pm 0,3 \text{ mgL}^{-1}$.

11. Processo para o preparo de compostos poliméricos, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de na etapa C o preparo das esferas poliméricas compreender:

- adição e homogeneização das amostras de turfas e

substâncias húmicas enriquecidas com os micronutrientes à uma solução de alginato de sódio 2-3% (m/v);

- gotejamento da mistura sob uma solução de CaCl_2 15-20% (m/v) com o auxílio de um reator e uma bomba
5 peristáltica;

- controle do pH da mistura entre 4,5 e 6,0;

- descarte da solução de CaCl_2 restante;

- coleta das esferas; e

- lavagem das esferas com água deionizada.

10 12. Uso de compostos poliméricos contendo substâncias húmicas e turfas, como definidos na reivindicação 1, **CARACTERIZADO POR** ser como fertilizantes de liberação controlada de micronutrientes para os solos.

Figura 1

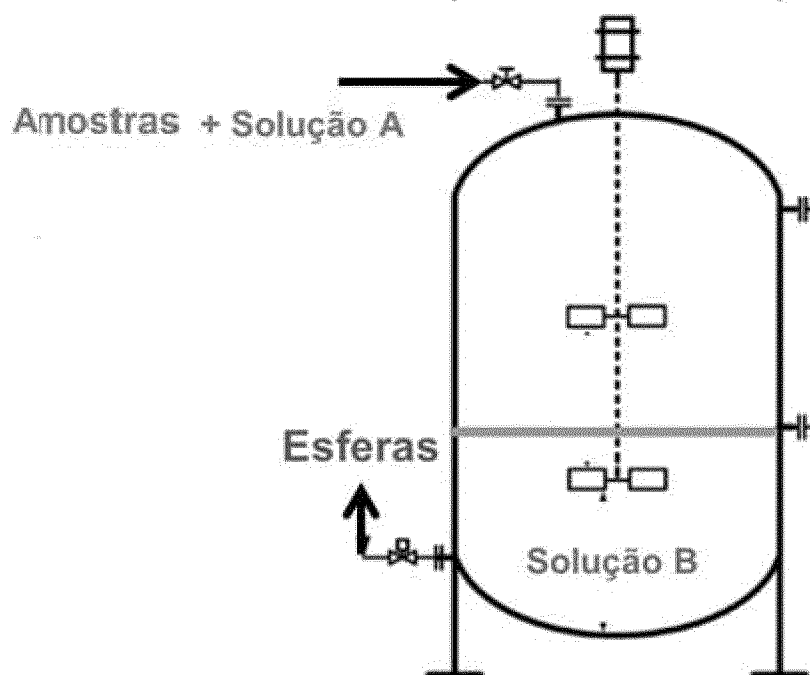
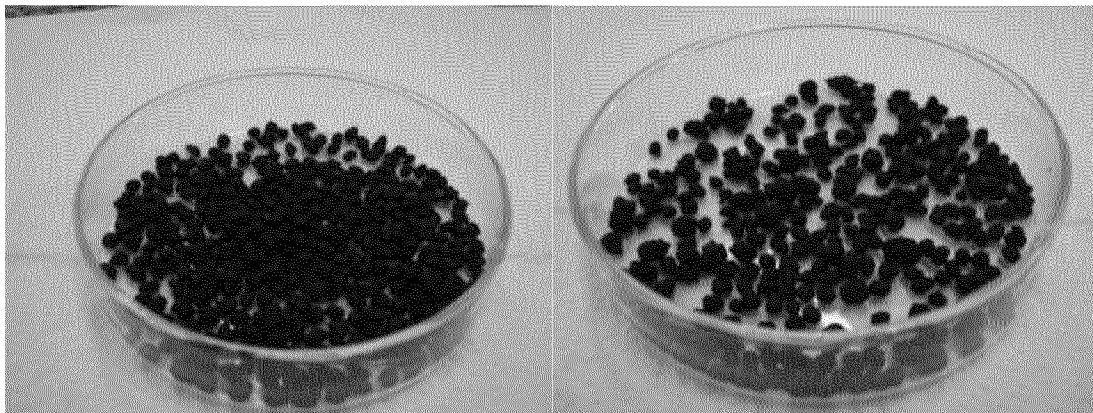
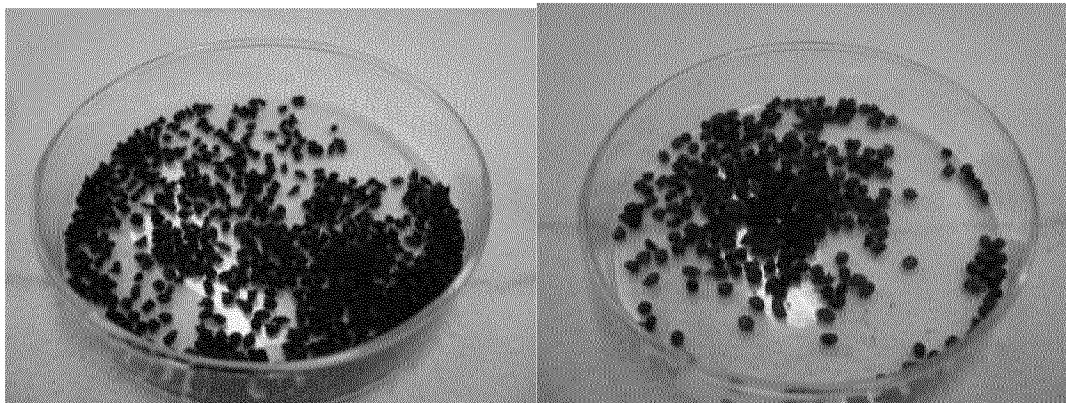


Figura 2



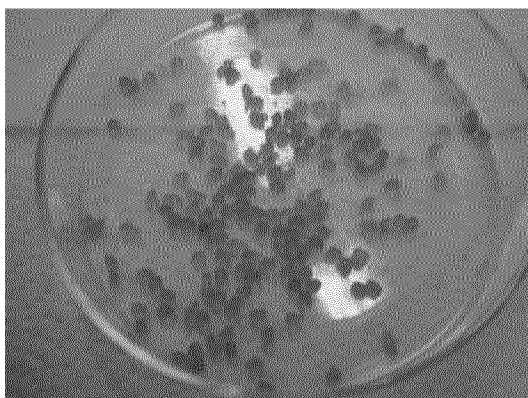
TSA-Micro

TSI-Micro



TSA-SH-Micro

TSI-SH-Micro



Controle

Figura 3

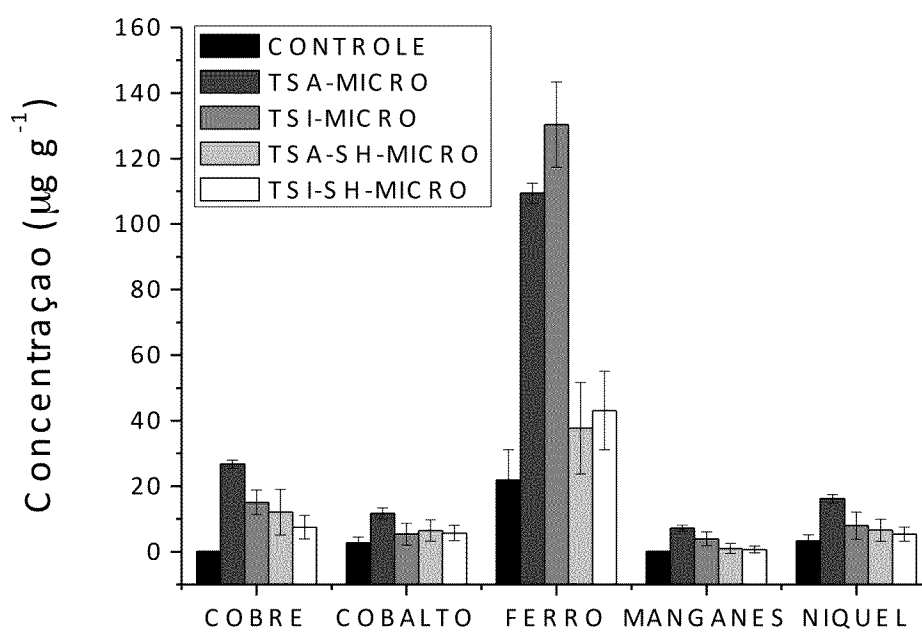
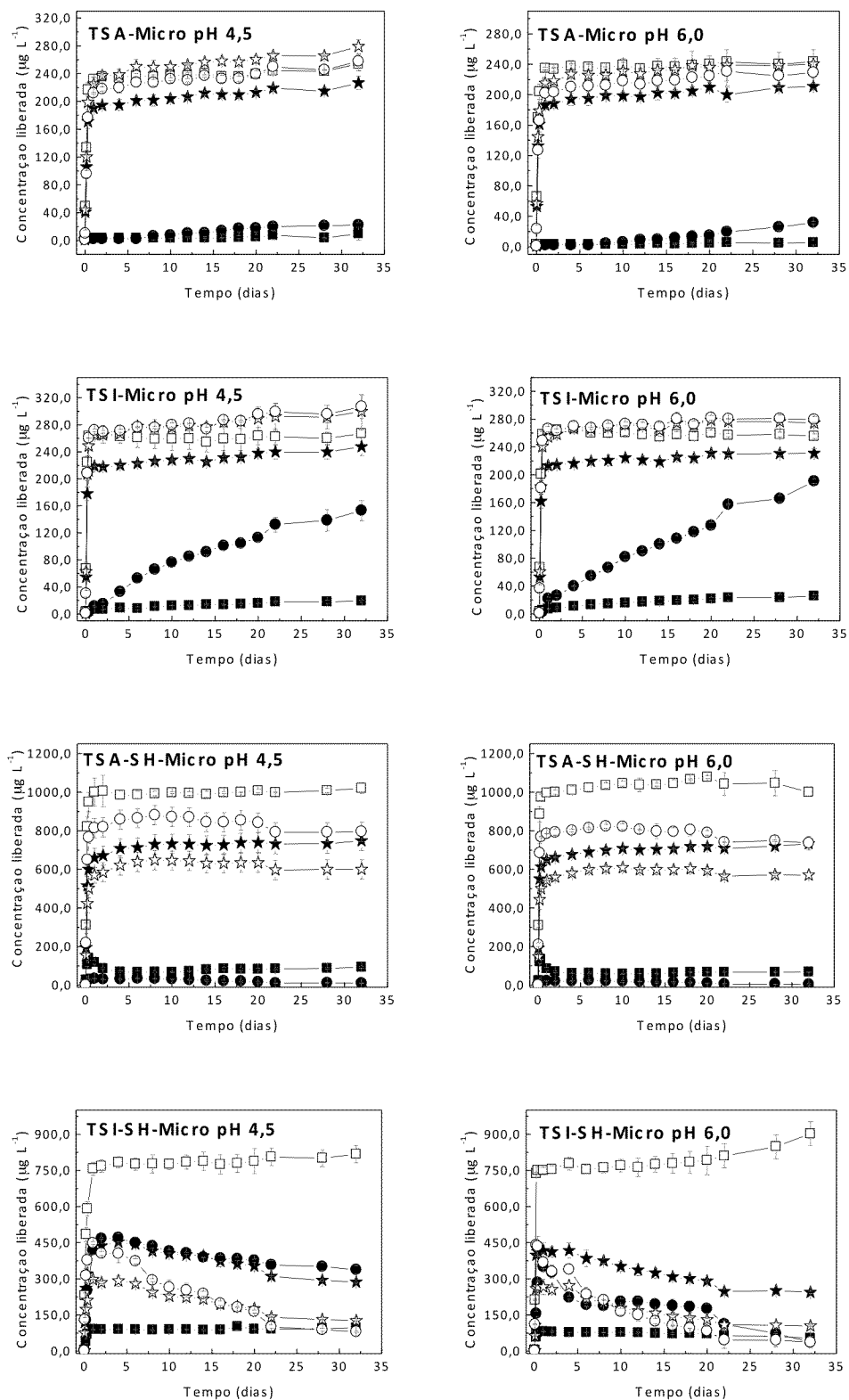


Figura 4



**COMPOSTOS POLIMÉRICOS CONTENDO TURFAS E SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS, PROCESSO PARA O PREPARO DOS MESMOS E SEU USO**

A invenção se refere ao desenvolvimento de um composto para ser empregado como fertilizante de liberação controlada de micronutrientes para os solos. Para isto, apresenta como grande diferencial o uso de turfas e de substâncias húmicas extraídas de turfas enriquecidas com os micronutrientes essenciais cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco no preparo do fertilizante, bem como o encapsulamento do fertilizante com material polimérico. O uso de turfas e de substâncias húmicas infere ao composto um alto teor de matéria orgânica e o encapsulamento com o material polimérico permite dar forma esférica ao fertilizante, além de permitir a entrada gradual de água dentro do fertilizante.