



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 122020026983-9 B1



(22) Data do Depósito: 18/09/2013

(45) Data de Concessão: 03/11/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO NUTRITIVA SÓLIDA INORGÂNICA E USO DE UMA COMPOSIÇÃO NUTRITIVA SÓLIDA INORGÂNICA

(51) Int.Cl.: C05D 9/02; A61K 33/26; A23L 33/165; A23K 20/26; A23K 20/20.

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2012 BE 2012/00667.

(73) Titular(es): PRAYON.

(72) Inventor(es): PHILIPPE JACQUES MYRIAM CAPPELLE; KURT THIERRY S. VERHELST.

(62) Pedido Original do Dividido: BR112015007865-6 - 18/09/2013

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a uma composição nutritiva sólida, inorgânica, compreendendo pelo menos um polifosfato e pelo menos uma fonte de ferro como micronutriente, sendo a referida composição hidrossolúvel e compreendendo um teor de ferro entre 0,1 e 5% em peso de ferro relativamente ao peso total da referida composição sólida.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO NUTRITIVA SÓLIDA INORGÂNICA E USO DE UMA COMPOSIÇÃO NUTRITIVA SÓLIDA INORGÂNICA"**.

Pedido Dividido do pedido de patente No. BR 11 2015 007865-6 depositado em 18/09/2013.

[001] A presente invenção refere-se ao domínio de composições nutrientes e a processos para obter as mesmas.

[002] Seja para consumo humano ou animal, ou para a nutrição de plantas ou microorganismos, a ingestão de minerais (macro e micronutrientes) é essencial para os ciclos de vida destes diferentes organismos. No entanto, para que possam ser absorvidos e adquiridos é indispensável que estes elementos nutrientes tenham biodisponibilidade, isto é, possam ser completamente solubilizados em uma solução a partir da qual possam ser retirados e ingeridos por estes organismos.

[003] No entanto, o ferro é um micronutriente bem conhecido como sendo um elemento de solubilização particularmente difícil. Uma das vias utilizada para a solubilização do ferro consiste na complexificação deste com um agente orgânico. No entanto estes agentes orgânicos têm vindo a ser cada vez mais disputados como aditivos alimentares e, por conseguinte, já não são adequados para a solubilização do ferro em aditivos alimentares ou em qualquer cultura de microorganismos destinada a ser ingerida, tal como alguns fermentos ou microalgas ou em plantas comestíveis.

[004] Alguns autores concentraram-se na possibilidade de complexificar o ferro com polifosfatos, tais como o pirofosfato, o tripolifosfato ou polímeros de fosfatos superiores e a presente invenção surge neste contexto.

[005] O documento WO 2012020427 descreve uma composição fertilizante de liberação lenta sob a forma de polifosfatos, na qual os polifosfatos são solúveis em ácido. A composição é obtida em fase líquida.

[006] O documento CN 1274706 descreve uma composição de fertilizantes obtida em fase líquida, contendo sulfato de potássio e sulfato de ferro. Depois de

secar, a composição obtida apresenta uma liberação lenta.

[007] A presente invenção refere-se mais particularmente a um processo de produção de uma composição nutriente à base de ferro, compreendendo pelo menos as fases de fornecimento de uma fonte de ferro e fornecimento de uma fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato.

[008] Os documentos US 2006196240 e US 2010206032 apresentam um processo de produção de um fertilizante com liberação lenta de ferro e manganês em particular, em que os micronutrientes não são hidrossolúveis e possuem uma liberação retardada. O processo envolve uma primeira fase de aquecimento de um ácido fosfórico na presença de uma mistura compreendendo uma fonte de micronutrientes para formar um polifosfato líquido, uma segunda fase que compreende a neutralização do referido polifosfato líquido, seguida de uma fase de secagem. Depois de seco o polifosfato, este é reduzido a pó.

[009] Os dois tipos de produtos obtidos com cada um dos processos referidos têm a desvantagem de serem produtos insolúveis com liberação lenta. Os elementos nutrientes, por conseguinte, não têm biodisponibilidade imediata.

[010] O documento US 3244500 apresenta um processo em que uma fonte de micronutrientes, tal como ferro, zinco, cobre ou manganês, é colocada em uma solução em ácido superfosfórico. Adiciona-se amoníaco sob alta pressão e temperatura elevada para produzir um sal fundido de polifosfato de amónia, o qual é depois granulado. O documento descreve também outro processo, no qual o ácido superfosfórico e o amoníaco são primeiro feitos reagir juntos para formar um sal fundido de polifosfato de amónia, a qual a fonte de micronutriente é adicionada antes ou depois da granulação.

[011] Infelizmente, este último processo utilizado para obter composições nutrientes à base de ferro é complexa, requer condições de produção drásticas e não permite a obtenção de composições de nutrientes polivalentes com aplicações em setores tão variados como alimentos, suplementos nutricionais, culturas de microorganismos, horticultura, hidroponia ou fertirrigação, permitindo a obtenção do ferro biodisponível.

[012] Por conseguinte, a presente invenção pretende dar uma solução para estes problemas ao apresentar uma composição nutriente polivalente de uma forma particularmente simples.

[013] Para resolver estes problemas, é apresentado, de acordo com a invenção, um processo tal como o referido, caracterizado por compreender ainda uma fase de mistura da referida fonte de ferro fornecida com a referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, sendo o fornecimento da referida fonte de ferro o fornecimento de uma fase sólida da fonte de ferro, e o fornecimento da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato sendo o fornecimento de uma fase sólida da fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, sendo a referida mistura uma mistura sólido-sólido da referida fase sólida da fonte de ferro com a referida fase sólida da fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, conduzindo à obtenção de uma composição nutriente sólida hidrossolúvel à base de ferro.

[014] Como se pode constatar, o processo da presente invenção permite a obtenção de uma composição nutriente hidrossolúvel, à base de ferro, sólida de uma forma muito simples, através de simples mistura sólido-sólido da fonte de ferro com a fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato.

[015] A composição nutriente sólida obtida é, em primeiro lugar, uma composição mineral e, portanto, não contém quaisquer compostos orgânicos, conferindo um uso particularmente polivalente à mesma e, em segundo lugar, não possui um teor de amoníaco ditado pelo processo, ao contrário dos processos apresentados no documento US 3244500 em particular. Os referidos processos requerem a presença proporcional de amoníaco para teor de polifosfato.

[016] Em resultado, a composição nutriente obtida não pode ter um uso polivalente. Por exemplo, o uso da referida composição nutriente no setor da horticultura seria restritivo devido à presença de amoníaco, o que não é recomendado. Além disso, a composição de nutrientes sólida da presente invenção obtida desta forma é hidrossolúvel, proporcionando assim ferro sob forma biodisponível e pode ser facilmente e rapidamente transformada em

solução para aplicações em que a fonte de ferro biodisponível tem de estar em forma líquida.

[017] «Composição hidrossolúvel» nos termos da presente invenção designa uma composição que é totalmente solúvel em água, nomeadamente após dissolução desta em água a percentagem de insolúveis obtida é inferior a 0,2% em peso relativamente ao peso da composição sólida, de preferência inferior a 0,1% em peso relativamente ao peso da composição sólida.

[018] Relativamente ao teor de ferro em uma referida composição hidrossolúvel, no sentido da presente invenção, a dissolução obtida é tal que a perda de ferro é inferior a 5%, de preferência inferior a 2%, mais preferencialmente inferior a 0,5% é observada quando o ferro muda de sua forma sólida para a forma dissolvida.

[019] Além disso, a obtenção de uma composição sólida com o processo da invenção facilita consideravelmente o armazenamento da composição, na medida em que é particularmente estável, enquanto é rapidamente solubilizada se necessário e proporciona ferro de forma biodisponível, isto é, é uma composição polivalente particular que pode ser aplicada tanto no setor alimentar como no setor de culturas de microorganismos e plantas, sem necessidade de qualquer instalação de produção complexa.

[020] Demonstrou-se que o referido, pelo menos um polifosfato atua rapidamente como agente complexante assim que a forma sólida da composição da invenção é colocada em uma solução, apesar do pH elevado, ao qual o ferro é pouco solúvel e permite que o ferro seja mantido em solução, seja qual for o estado de oxidação do ferro, mantendo assim o ferro a sua biodisponibilidade.

[021] O processo da presente invenção permite assim proporcionar de forma extremamente simples um composição nutriente sólida, inorgânica, estável, na qual o ferro se encontra biodisponível, portanto uma composição totalmente polivalente na medida em que pode ser aplicada em uma vasto leque de aplicações no setor dos suplementos alimentares, aditivos alimentares (sendo os fosfatos e polifosfatos de qualidade alimentar), na cultura de microorganismos

nos quais os micronutrientes têm de estar diretamente disponíveis e em que os precipitados têm de ser banidos dado que perturbam as culturas, causando a aglomeração e por vezes a ruptura da parede celular e obstruindo os mecanismos de recirculação, na horticultura e respectivas derivações, tal como a hidroponia e fertirrigação, em que a biodisponibilidade do ferro é extremamente crucial e em que a presença de qualquer precipitado causaria o entupimento dos condutos, como indicado abaixo.

[022] Evidentemente não limita a aplicação prevista da composição da presente invenção, que pode também ser útil para culturas em campo aberto, agricultura, arboricultura, floricultura, horticultura, fruticultura e relvados.

[023] Em uma realização particular da presente invenção, o processo para a referida mistura sólido-sólido compreende uma fase de dissolução em fase aquosa da referida fase sólida da referida fonte de ferro misturada com a referida fase sólida da referida fase fosfato contendo pelo menos um polifosfato, conduzindo à formação de uma solução de nutrientes à base de ferro biodisponíveis.

[024] Como pode ser verificado, a colocação em solução da composição de nutrientes sólida, inorgânica é alcançada através de simples dissolução sem quaisquer condições operacionais complexas de pressão ou temperatura e permite que seja obtida uma solução de nutrientes em que o ferro está biodisponível. A referida composição solúvel, após a sua dissolução em água, possui uma percentagem de insolúveis inferior a 0,2% em peso em relação ao peso da composição sólida, de preferência inferior a 0,1% em peso em relação ao peso da composição sólida. Mais particularmente, no momento da dissolução da composição nutriente, a perda de ferro pode ser estimada em menos de 5% em peso durante a passagem do ferro do estado sólido para o estado dissolvido. A solução nutriente obtida é estável na medida em que a complexação do ferro é suficientemente rápida para prevenir a precipitação da fase líquida armazenada.

[025] A composição nutriente sólida, inorgânica referida é colocada em uma

solução em um período de dissolução inferior a 15 minutos, a 20°C, com agitação magnética como indicado nos exemplos, a 400 rpm, para obter uma turvação da solução inferior a 50 NTU (unidade nefelométrica de turbidez), de preferência inferior a 20 NTU e a uma concentração normalizada de 10 mmol Fe/kg. A referida composição nutriente possui uma percentagem de insolúveis inferior a 0,2% em peso relativamente ao peso da composição sólida, de preferência inferior a 0,1% em peso relativamente ao peso da composição sólida.

[026] Além disso, em uma forma de realização particular do processo da invenção, a composição sólida obtida após o processo da presente invenção pode ser comercializado diretamente sob a forma de uma simples mistura para numerosas aplicações, dados que pode ser fácil e rapidamente solubilizada.

[027] Em uma variante da presente invenção, o processo para a referida mistura sólido-sólido compreende uma fase para a dissolução da fase aquosa da referida fase sólida da referida fonte de ferro misturada com a referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, com a formação de uma solução nutriente à base de ferro biodisponível, seguida de uma fase para converter a referida solução nutriente à base de ferro biodisponível em uma composição nutriente hidrossolúvel, sólida à base de ferro. Para algumas aplicações poderá ser necessária uma fase de dissolução, seguida de re-formação na composição sólida à base de ferro, na qual o complexo se formou rapidamente através de dissolução da mistura sólido-sólido em fase aquosa está presente na composição nutriente inorgânica, sólida, hidrossolúvel.

[028] Vantajosamente, a referida fase de conversão da referida solução nutriente à base de ferro biodisponível em uma composição nutriente sólida, hidrossolúvel, à base de ferro consiste em uma fase de secagem opcionalmente seguida de uma fase de redução de partículas ou triagem ou de granulação ou uma fase de secagem por pulverização.

[029] Vantajosamente, a referida fase sólida da referida fonte de ferro e a fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato

possuem partículas que são todas de tamanho inferior a 5 mm.

[030] Em uma realização particular do processo da presente invenção, o $d_{50,v}$ (mediana da distribuição de partícula expressa em volume) da referida fase sólida da referida fonte de ferro a dividir por $d_{50,v}$ da referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato representa um valor relativo entre 0,2 e 5, permitindo a obtenção de uma mistura homogênea sólido-sólido pelo processo da invenção (sendo a mistura suficiente para obter uma mistura homogênea). O valor $d_{50,v}$ depende do método físico-químico utilizado, o qual pode, por exemplo, ser baseado em uma método de granulação de um dos compostos da composição, secagem por pulverização, secagem, seleção por tamanho de partícula do tipo triagem, um seletor dinâmico ou estático, cristalização por maturação/aumento do cristal, moagem, aglomeração de partículas em fase sólida e/ou líquida, etc.

[031] Em uma variante do processo da presente invenção, o referido $d_{50,v}$ da fase sólida da referida fonte de ferro a dividir pelo $d_{50,v}$ da referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato representa um valor relativo de 0,2 ou menos, de preferência entre 0,01 e 0,2. A operação de mistura sólido-sólido da presente invenção é executada de forma suficiente para obter uma mistura homogênea. Esta pode conduzir, através da interação entre as duas fases sólidas, ao revestimento das partículas mais grosseiras pelas partículas mais finas.

[032] Vantajosamente, o referido $d_{50,v}$ da referida fase sólida da referida fonte de ferro a dividir pelo $d_{50,v}$ da referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato representa um valor relativo igual a 5 ou superior.

[033] Em uma realização vantajosa, o processo da presente invenção compreende ainda uma fase de fornecimento de pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes antes, durante ou depois da referida fase de mistura sólido-sólido. Em relação à aplicação da composição nutriente obtida deste modo, poderá ser necessário adicionar outros nutrientes para facilitar o uso da

composição, por exemplo no caso da horticultura ou forma derivadas, tais como hidroponia ou fertirrigação, para o que os consumidores preferem em geral utilizar uma composição em que os micronutrientes essenciais que, por vezes, são também pouco solúveis, estão contidos em forma biodisponível.

[034] Vantajosamente, a referida fase de fornecimento da referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes refere-se à adição de uma fase sólida da referida fonte adicional de micronutrientes à referida fase sólida da referida fonte de ferro, à referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, à referida mistura sólido-sólido da referida fase sólida da referida fonte de ferro e à referida fase sólida da referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato, ou o fornecimento em separado da referida fase sólida da referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes fornecida simultaneamente na referida fase de mistura da referida fonte de ferro fornecida com a referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato.

[035] Como se pode verificar, esta fase para adicionar uma ou mais fontes adicionais de micronutrientes pode ser executada da mesma forma extremamente simples e fácil.

[036] Em uma variante da presente invenção, a referida fase de fornecimento da referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes refere-se ao fornecimento de uma fase sólida da referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes a referida composição nutriente hidrossolúvel, sólida, à base de ferro.

[037] Em outra variante da presente invenção, a referida fase de fornecimento da referida pelo menos um fonte adicional de micronutrientes refere-se ao fornecimento de uma fase sólida ou líquida da referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes à referida solução nutriente biodisponível, à base de ferro, aumentando assim ainda mais a natureza flexível, simples e polivalente do processo de acordo com a presente invenção.

[038] De preferência, a referida pelo menos uma fonte de ferro é selecionada do grupo formado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente

molar entre 0 e 9, $MFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ em que M é Na ou K, $Fe(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 9, $FeCl_3 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 6, $Fe_4(P_2O_7)_3$, $FePO_4 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, $FeSO_4 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 7, $FeCl_2 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, $FeO \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 1, $Fe(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$, oxissulfato de ferro e misturas dos mesmos.

[039] Mais particularmente de acordo com a presente invenção, a referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato compreende pelo menos um polifosfato selecionado do grupo formado por polifosfatos alcalinos de sódio e potássio em pó ou granulado.

[040] Vantajosamente, a referida fonte de polifosfatos compreende uma quantidade de polifosfato de amónia inferior a 70% em peso, de preferência inferior a 50% em peso, mais preferencialmente inferior a 30% em peso, mais preferencialmente inferior a 10% em peso e ainda mais preferencialmente 5% em peso, relativamente ao peso total de polifosfato. A quantidade de polifosfato de amónia é determinada por análise elementar (métodos convencionais) em combinação com difração de raios X (técnica com pó) para identificar as fases cristalinas presentes.

[041] Mais particularmente, de acordo com a presente invenção, a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes é selecionada do grupo formado por fontes de B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co e respectivas misturas, e em que a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes é fornecida em uma proporção atômica relativa ao Fe entre 0,1 e 5 para B, entre 0,05 e 2,5 para Mn, entre 0,01 e 1 para Zn, entre 0,005 e 0,25 para Cu e Mo e entre 0,001 e 0,1 para Co, permitindo a obtenção de composições nutrientes particularmente adaptadas, por exemplo, para aplicações em horticultura, hidroponia, fertirrigação ou culturas de microorganismos.

[042] Mais particularmente, a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes é selecionada do grupo formado por $Zn(NH_3)_4SO_4$, $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 3, oxissulfato de zinco

com uma fração total em peso de zinco entre 20 e 60% relativamente ao peso do composto $ZnSO_4 \cdot xH_2O$ em que X é um coeficiente molar entre 0 e 7, $Cu(OH)_2$, $CuCl$, $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2 \cdot CuCl_2$, $CuSO_4 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 5, $Cu(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$, $MnCl_2 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, oxissulfato de manganês com uma fração total em peso entre 30 e 50% relativamente ao peso do composto, $MnSO_4 \cdot xH_2O$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 5, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $H_2MoO_4 \cdot H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, H_3BO_3 , $Na_2B_{10}O_{16} \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7$, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e as respectivas misturas.

[043] Vantajosamente, a referida fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato compreende também fósforo em forma de ortofosfato, em uma proporção molar P_{ortho}/P_{total} entre 0 e 0,95, em que P_{ortho} representa o número de moles de fósforo em forma de ortofosfato e em que P_{total} representa o número de moles de fósforo total, sendo preferencialmente esta proporção molar entre 0 e 0,3.

[044] Mais particularmente, a referida fonte de fosfato compreende pelo menos um polifosfato selecionado do grupo formado por polifosfatos alcalinos de sódio e potássio e possui uma proporção molar M/P_{total} de fonte de fosfato de forma a promover a proporção molar global M/P_{total} na mistura sólido-sólido entre 1 e 2, de preferência entre 1,3 e 2 e em que M é o número total de moles de metal alcalino sódio e potássio e em que P_{total} é o número total de moles de fósforo.

[045] De uma forma particularmente vantajosa no processo da presente invenção, a referida pelo menos uma fonte de ferro e a referida pelo menos uma fonte de fosfato contendo pelo menos um polifosfato e opcionalmente a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes são fornecidas em uma proporção molar P_{oly}/Fe entre 5 e 50, de preferência entre 8 e 32, em que Fe é o total de moles de ferro em que P_{oly} é o número total de moles de fósforo na forma polifosfato.

[046] Foi já demonstrado que uma referida proporção entre o teor de ferro

e o teor de polifosfato assegura uma taxa de dissolução suficientemente elevada da composição sólida e permite que o ferro seja mantido integralmente em solução na solução nutriente final, apesar da presença de outros íons, tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} , que competem com o ferro através das próprias reações de complexação com os polifosfato, e por um período de tempo suficiente para assegurar a estabilidade da solução nutriente após a dissolução.

[047] Outras realizações do processo da presente invenção estão indicadas nas reivindicações anexas.

[048] A presente invenção refere-se também a uma composição nutriente inorgânica, sólida compreendendo pelo menos um polifosfato e pelo menos uma fonte de ferro como micronutriente.

[049] Como anteriormente referido, estas composições nutrientes podem ser aplicadas em numerosos setores, que podem variar entre alimentos para seres humanos e animais, culturas de microorganismos ou horticultura e respectivas formas derivadas, tais como hidroponia e fertirrigação. No entanto, em numerosas aplicações, o ferro é um elemento que se revela difícil de dissolver e com frequência é pouco biodisponível dado que, dependendo do meio onde está contido, desencadeia com frequência o aparecimento de precipitados.

[050] Por exemplo, em aplicações em aditivos alimentares, tais como líquidos suplementados (alimentos lácteos, bebidas, iogurtes, etc.) ou qualquer outro alimento suplementado, o meio ao qual é adicionado o ferro não se encontra necessariamente a um pH que promove a dissolução do ferro, o que pode dar origem a numerosos problemas, especialmente no que toca à aceitação do produto alimentar por parte dos consumidores que não estão inclinados a ingerir um alimento turvo ou um alimento com precipitados.

[051] No que se refere a organismos vegetais, enquanto o carbono é o elemento nutriente essencial, os elementos minerais (macronutrientes e micronutrientes) têm o mesmo nível de importância para um desenvolvimento ótimo da planta. Estes elementos minerais são tipicamente adquiridos por

plantas a partir do solo ou substrato de cultura, através dos pêlos radiculares absorventes, permitindo a absorção de água e de minerais.

[052] Entre estes micronutrientes, o ferro é o micronutriente que as plantas exigem em mais elevadas concentrações (da ordem dos 100 mg/kg de tecido seco), sendo este mineral processado para a síntese da clorofila que é, em si, essencial para a fotossíntese que está diretamente relacionada com o desenvolvimento da planta.

[053] Contudo, o ferro é muito pouco solúvel em fase aquosa e, portanto, tem uma biodisponibilidade muito fraca para plantas que não apresentem um pH ao nível do ácido gástrico para facilitar a biodisponibilidade.

[054] Atualmente, numerosas culturas (tomate, pepino, curgete, alface, pimento, ...) são cultivadas por hidroponia ou utilizando sistemas de irrigação gota a gota, ambas estas técnicas permitem a fertirrigação, isto é, o fornecimento de alimento tanto hidrológico como mineral às plantas através de uma composição aquosa nutriente que chega até às raízes das plantas.

[055] No entanto, dado que estas técnicas de cultivo se baseiam na ausência de um substrato ou no uso de substâncias inertes (areia, microesferas de argila, lã de rocha, ...), em primeiro lugar não são ajudadas pela flora microbiana que regula o pH do solo em culturas mais tradicionais e em segundo lugar não beneficiam do fornecimento de substâncias nativas contidas igualmente no solo e que poderiam complexar o ferro, tornando-o biodisponível.

[056] Por este motivo tem sido conduzidas muitas pesquisas, para desenvolver composições nutrientes inorgânicas, sólidas, fertilizantes, cujos constituintes, uma vez em solução, deverão ter capacidade para serem totalmente dissolvidos, sejam estes ferro ou outros elementos nutrientes, tendo ainda as referidas composições fertilizantes inorgânicas de exibir capacidade suficiente de tamponação.

[057] Por exemplo, no documento US 3856500 são apresentadas composições nutrientes, em particular composições inorgânicas, sólidas fertilizantes compreendendo micronutrientes, incluindo ferro. Este documento

descreve composições fertilizantes sob a forma de polifosfatos, por exemplo sob a forma de polifosfatos de potássio e ferro. Os micronutrientes podem estar contidos na solução fertilizante sob forma dissolvida, em particular através da adição de agentes quelantes (ácido glucónico ...) e/ou sob a forma de sólidos finamente divididos. O teor em metais pesados da composição em forma sólida situa-se entre 5 e 40% em peso relativamente ao peso total da composição em forma sólida.

[058] Infelizmente, a referida composição nutriente inorgânica sólida não permite a obtenção de uma solução líquida fertilizante, na qual todos os constituintes, incluindo os micronutrientes, se encontrem totalmente dissolvidos, ou uma composição polivalente aplicável em todos os domínios de utilização, tais como referido acima.

[059] A composição sólida, fertilizante do documento US 3856500 dá origem a uma suspensão coloidal, isto é uma solução líquida, que, em suspensão coloidal, contém partículas que se encontram finamente divididas mas que são suficientemente pequenas para que a mistura seja homogênea.

[060] Infelizmente, a referida suspensão coloidal não se encontra adaptada para os sistemas de cultura em hidroponia ou sistemas de irrigação gota a gota dado que, mesmo se as partículas contidas na suspensão coloidal se encontrarem finamente divididas, acabam por acumular ao longo do tempo dentro dos condutos que transportam a solução nutriente e nas cabeças de distribuição, o que provoca entupimentos do sistema de fertilização. O sistema de transporte da solução nutriente, que então fica inoperacional, terá de ser completamente desmontado para limpeza ou substituição, deixando assim de assegurar a nutrição das plantas e descontinuando a fertirrigação, que é, contudo, o principal propósito desta técnica. Estas operações são morosas, monopolizam áreas superficiais que deixam de poder ser utilizadas para a produção de plantas, com as conseqüentes repercussões em termos de rendimento da cultura e custos de produção.

[061] Além disso, no que diz respeito aos organismos vegetais, sem que

constitua limitação, em termos de biodisponibilidade os elementos nutrientes em suspensão coloidal e não completamente dissolvidos não são adequadamente absorvidos ou não são absorvidos de todo pelas plantas pelo fenômeno de osmose observado entre os vacúolos dos pêlos radiculares absorventes e o meio de cultura. As plantas podem, assim, tornar-se deficitárias de um ou de outro dos elementos nutrientes transportados na solução nutriente.

[062] Constitui um objetivo da invenção ultrapassar as desvantagens da técnica anterior fornecendo uma composição nutriente inorgânica, sólida na qual todos os elementos nutrientes se dissolvem integralmente em uma solução aquosa sem que nenhum destes fique em suspensão (coloidal ou outra) na solução nutriente e estejam biodisponíveis.

[063] Para resolver este problema é apresentada, de acordo com a invenção, uma composição nutriente inorgânica, sólida tal como indicado inicialmente, caracterizada por a referida composição nutriente sólida ser uma composição nutriente hidrossolúvel, sólida com um teor de ferro entre 0,1 e 5% em peso relativamente ao peso total da referida composição sólida, de preferência entre 1 e 3% em peso relativamente ao peso total da referida composição sólida.

[064] Como anteriormente referido, o termo «hidrossolúvel» no contexto da presente invenção, no que diz respeito ao ferro, designa dissolução de forma que se identifique uma perda de ferro em uma ordem inferior a 5%, de preferência inferior a 2%, mais preferencialmente inferior a 0,1% durante a passagem do ferro do estado sólido para a sua forma dissolvida.

[065] Na presente invenção, foi mostrado que a referida composição nutriente sólida, inorgânica que inclui, pelo menos, um polifosfato e com uma taxa reduzida e estreita de teor de ferro entre 0,1 e 0,5%, preferencialmente entre 1 e 3% relativamente ao peso total da composição sólida permite a dissolução completa do ferro e de todos os constituintes da composição nutriente sólida, inorgânica quando é colocada em uma solução aquosa, sendo a dissolução é muito rápida.

[066] Foi demonstrado que o referido pelo menos um polifosfato atua tão rápido quanto o agente complexante assim que a forma sólida da composição da invenção é colocada em solução, apesar de um pH elevado no qual o ferro é dificilmente solúvel. Esta manutenção em solução é assegurada independentemente do estado de oxidação do ferro, o qual, por conseguinte, mantém-se sempre biodisponível para as plantas e não contribui no sentido de obstruir o sistema de fertirrigação.

[067] Deste modo, de forma mais vantajosa, a composição nutriente sólida, inorgânica da invenção pode ser utilizada para todos os tipos de aplicações, tais como, alimentos humanos ou animais mas também em culturas de plantas, tais como, culturas «tradicionais» (crescimento no solo) ou para fertirrigação (por ex., irrigação gota a gota, crescimento sem solo ou hidropônica).

[068] Vantajosamente, a composição nutriente da presente invenção inclui ainda pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes selecionado do grupo formado por fontes de B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co e misturas das mesmas, e em que a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutriente está contida em uma proporção atômica relativa a Fe de entre 0,1 e 5 para Bn, entre 0,05 e 2,5 para Mn, entre 0,01 e 1 para Zn, entre 0,005 e 0,25 para Cu e Mo e entre 0,001 e 0,1 para Co.

[069] Este teor de micronutrientes assegura fornecimentos adequados ideais de minerais, isto é, de acordo com as verdadeiras necessidades dos organismos vivos e de plantas em particular. No entanto, este teor pode ser modificado em relação à aplicação ou fase do desenvolvimento da planta, a qual, dependendo da morfologia e fase de crescimento, requer proporções variáveis dos diferentes macro e micronutrientes.

[070] De preferência, de acordo com a presente invenção, a referência a pelo menos um polifosfato é selecionado do grupo formado por e polifosfatos alcalinos de sódio e de potássio em pó ou granulado.

[071] Para além de atuarem como agentes complexantes do ferro, os polifosfatos alcalinos de sódio e de potássio da presente invenção, contribuem

no sentido de fornecer os macronutrientes necessários aos organismos vivos. Os referidos polifosfatos, em particular, asseguram o fornecimento de potássio (K) e fósforo (P) em formas úteis que podem ser absorvidas pelos organismos tal como plantas.

[072] Preferencialmente de acordo com a presente invenção, o referido pelo menos um fosfato é selecionado do grupo formado por pirofosfatos e tripolifosfatos, tal como pirofosfato tetrapotássico (TKPP), tripolifosfato de potássio (KTPP), tripolifosfato de sódio (STPP), pirofosfato de ácido de sódio (SAPP) e pirofosfato tetrassódico (TSPP), não excluindo a presença de cadeias de polifosfato de comprimento mais longo, embora na presente invenção tenha sido mostrado que os polifosfatos com 2 e 3 átomos de P sejam particularmente indicados para assegurar a biodisponibilidade do ferro em inúmeras aplicações de vida.

[073] Vantajosamente, de acordo com a presente invenção, a referida composição nutriente sólida, inorgânica possui uma proporção molar M/P_{total} de entre 1 e 2, preferencialmente entre 1,3 e 2 e em que M é o número total de moles de metal alcalino de sódio e potássio e em que P_{total} representa o número total de moles de fósforo.

[074] Em uma realização particular da presente invenção, a composição nutriente inorgânica sólida hidrossolúvel inclui igualmente fósforo na forma de ortofosfato em uma proporção molar de P_{ortho}/P_{total} de entre 0 e 0,95 e em que P_{ortho} representa o número de moles de fósforo em forma ortofosfato e em que P_{total} representa o número total de moles de fósforo, sendo esta proporção molar de preferência entre 0 e 0,3.

[075] Preferencialmente de acordo com a presente invenção, a referida composição nutriente sólida, inorgânica possui uma proporção molar P_{poly}/Fe de entre 5 e 50, preferencialmente entre 8 e 32 em que Fe corresponde ao número total de moles de ferro e em que P_{poly} designa o número de moles de fósforo na forma de cadeias de polifosfato obtidas, por exemplo, por análise de P_{total} e P_{ortho} permitindo a determinação do número de moles P_{poly} ao aplicar a equação P_{poly}

= $P_{\text{total}} - P_{\text{ortho}}$.

[076] Tal como mencionado anteriormente, esta proporção entre o teor de ferro e o teor de polifosfato assegura uma dissolução suficientemente rápida da composição sólida e permite que o ferro se mantenha inteiramente na solução no meio nutriente final apesar da presença de outros íons, tais como, Ca^{2+} e Mg^{2+} os quais concorrem com o ferro por via das suas próprias reações complexantes com os polifosfatos.

[077] De acordo com a presente invenção, preferencialmente a referida pelo menos uma fonte de ferro é selecionada do grupo formado por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar de entre 0 e 9, $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em que M é Na ou K , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 9, $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 6, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 7, $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, $\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 1, $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxissulfato de ferro e as misturas dos mesmos.

[078] Preferencialmente a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes é selecionada do grupo formado por $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 3, oxissulfato de zinco com uma fração total em peso de zinco na ordem de 20 a 60% relativo ao peso do composto, $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 7, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCl , CuCl_2 , $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 5, $\text{Cu}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 4, oxissulfato de manganês com uma fração total em peso de manganês na ordem de 30 a 50% relativo ao peso do composto, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em que x é um coeficiente molar entre 0 e 5, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e as misturas dos mesmos.

[079] Vantajosamente de acordo com a presente invenção, a composição

nutriente como descrita em maior detalhe nos exemplos, possui uma percentagem de insolúveis inferior a 0,2% em peso relativa ao peso da composição sólida, preferencialmente inferior a 0,1% em peso relativa ao peso da composição sólida e um tempo de dissolução inferior a 15 minutos a 20°C sob agitação magnética a 400 rpm para turvação da solução de menos do que 50 NTU, preferencialmente inferior a 20 NTU e uma concentração modelo de 10 mmol Fe/kg de solução. Por exemplo, a solução obtida da composição sólida pode alcançar 50% em peso da mesma.

[080] A presença de partículas insolúveis gera turvação na solução, o valor da qual depende de vários fatores, tais como, concentração de partículas sólidas, distribuição do tamanho da partícula e índice refrativo da partícula em relação à fase líquida. O teste de filtração proporciona medição direta da percentagem por peso de partículas insolúveis. Finalmente, análise de ferro do resíduo sólido retido no filtro permite avaliar a perda de ferro relativa. Os protocolos e condições experimentais aplicados para medir estes três parâmetros são apresentados em maior detalhe nos exemplos abaixo.

[081] Com estes três parâmetros é possível verificar até que ponto a solução cumpre os requisitos definidos acima, os quais correspondem a uma composição que pode ser qualificada como sendo hidrossolúvel considerando que estes três parâmetros são observados.

[082] Preferencialmente, de acordo com a invenção, a referida composição nutriente sólida inorgânica possui um índice de aglutinação, tal como explicado nos exemplos inferior a 100, preferencialmente inferior a 50.

[083] Vantajosamente de acordo com a presente invenção, a composição nutriente sólida inorgânica possui um tempo de armazenamento superior a 6 meses, de preferência superior a 12 meses a 25°C.

[084] Outras realizações da referida composição nutriente sólida, inorgânica da invenção são indicadas nas reivindicações em anexo.

[085] A presente invenção refere-se igualmente a uma composição nutriente sólida, inorgânica da invenção para produzir uma solução na qual os

macronutrientes e micronutrientes são biodisponíveis.

[086] Mais particularmente, a invenção refere-se à utilização de uma composição nutriente sólida, inorgânica da presente invenção como composição fertilizante para a horticultura, fertirrigação, hidropônicas e semelhantes.

[087] Mais ainda e de forma vantajosa, a invenção refere-se igualmente à utilização da composição da invenção como suplemento alimentar ou aditivo alimentar para comidas e bebidas enriquecidas com ferro biodisponível.

[088] Por exemplo, a composição da invenção pode ser utilizada para assegurar ou suplementar a nutrição da planta em sistemas de cultura sem terra ou em culturas de crescimento no solo convencionais. A referida composição, de acordo com a invenção, pode igualmente ser útil em setores de alimentação humana ou animal (bebidas ou comidas) ou para a nutrição de microorganismos.

[089] Outras realizações de uso, de acordo com a presente invenção, são indicadas nas reivindicações em anexo.

[090] Outras características, detalhes e vantagens da invenção tornar-se-ão aparentes a partir dos exemplos abaixo facultados que não são limitativos e que são apresentados com referência às Figuras e exemplos em anexo.

[091] Figura 1 ilustra os resultados obtidos com a medição da biomassa de pepinos (gramas em matéria seca) alimentados com soluções de nutriente diferentes.

[092] Figura 2 apresenta as concentrações de ferro (mmol de Fe/kg de matéria seca) obtido a partir de medições de pepinos alimentados com soluções nutrientes diferentes.

[093] Figuras 3 e 4 ilustram as classificações registadas após estimativa visual de clorose em pepinos alimentados com soluções nutrientes diferentes.

Exemplos

[094] Foram conduzidos testes sob condições de laboratório para determinar as características físico-químicas da composição de nutriente sólido, inorgânico da invenção. Foram realizados testes de dissolução, envelhecimento e de aglutinação para os quais são apresentados os resultados abaixo.

[095] Estes testes diferentes foram realizados após mistura de um primeiro componente que incluía pelo menos um polifosfato durante 30 segundos em uma misturador de pó (Magimix, tipo 5200) com um segundo componente que incluía, pelo menos, uma fonte de ferro. Estes dois componentes (ou matérias-primas) foram utilizados como tal sem qualquer tratamento prévio e foram adicionados em simultâneo para o misturador.

EXEMPLO 1: Testes de dissolução e envelhecimento

[096] Foram preparadas seis composições, tal como reproduzidas no Quadro 1.

QUADRO 1

	Composição sólida		Teste de dissolução				
	Tipo de polifosfato	Fonte de ferro	MR (Poli/Fe)	Solução [Fe] mmol/kg	Tempo de dissolução (min)	Tempo de agitação (min)	PH
1	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	10	10	< 10	15	9,4
2	KTPP (b)	FeSO ₄ . H ₂ O (f)	10	50	< 15	15	8,7
3	KTPP (a)	FeCl ₂ . 4H ₂ O (g)	10	50	4	15	ND
4	TKPP (c)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	10	20	5	840	9,8
5	STPP (d)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	14	50	< 15	15	ND
6	KTPP (b)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (e)	30	50	< 10	15	9,6

(a) 46,4% em peso total de P₂O₅, 53,3 % em peso de K₂O, 1,6% pp > 86 % pp < 0,5 mm

(b) 46,6% em peso total de P₂O₅, 53,2 % em peso de K₂O, 0,6% em peso < 2 mm, 34 % em peso < 0,5 mm

(c) 42,7% em peso total de P₂O₅, 57,0 % em peso de K₂O

(d) 57,6 % em peso total de P_2O_5 , 42,1 % em peso de Na_2O ,

(e) 19,2 % em peso total de ferro

(f) 28,7 % total por peso de ferro (tamanho da partícula de 0 a 0,5 mm)

(g) 28,0 % em peso total de ferro

ND = Valor não determinado

Teste de dissolução

[097] As misturas de pó sólidas obtidas foram imediatamente colocadas em uma copo (diâmetro interno de 6 cm) que continha água para dissolução a 20°C e agitadas com uma barra magnética (comprimento 4 cm) a uma velocidade de 400 rpm. Cada solução final obtida pesava 250 g e continha um total de 10, 20 ou 50 mmolFe/kg de solução.

[098] Após um determinado tempo de agitação, o grau final da dissolução foi avaliado pela medição de:

- turvação da solução utilizando um nefelômetro de laboratório:

HACH Ratio/XR; e

- concentração de insolúveis (partículas sólidas residuais).

[099] O teor de insolúveis para os quais os resultados são expressos em relação ao peso sólido inicial, foi medido por análise gravimétrica por meio de filtração através de uma membrana de tamanho 0,45 μm (do tipo Porafil NC da Macherey-Nagel), sendo o resíduo lavado e seco a 105°C.

[100] Foi igualmente realizada análise quantitativa do ferro contido neste resíduo sólido para determinar perda de ferro relativa.

[101] O quadro 2 apresenta as características das seis composições quanto aos critérios de turvação, percentagem de insolúveis e perda de ferro. Estes critérios foram registados para duas diferentes idades de cada composição solubilizada, tal como indicado no Quadro 2.

QUADRO 2

Avaliação 1 da solução				Avaliação 2 da solução				
Idade da solução	Turvação (NTU)	Insolúveis (%pp)	Perda de ferro (%)	Idade da solução	Turvação (NTU)	Insolúveis (%pp)	Perda de ferro (%)	

				relativa)				relativa)
1	15 min	2	0,06	< 1	24 D	2	0,06	< 1
2	15 min	40	0,08	< 1	21 D	45	0,09	< 1
3	10 min	11	0,06	< 1	ND	ND	ND	ND
4	10 min	< 50	0,08	< 1	14 H	> 2000	15	> 50
5	15 min	10	0,08	< 1	7 D	410	0,7	16
6	15 min	27	0,07	< 1	24 D	24	0,08	< 1

ND = Valor não determinado

D = dias

H = horas

[102] Para cumprir com os critérios da presente invenção, a colocação da composição do nutriente sólido inorgânico em uma solução aquosa deve permitir obter uma solução nutriente na qual os diferentes componentes são rápida e totalmente dissolvidos. No sentido da presente invenção, considera-se que todos os componentes são dissolvidos se:

- a turvação medida for inferior a 50 NTU; e
- a percentagem por peso de insolúveis for inferior a 0,2%.

[103] Igualmente, a perda de ferro deve ser inferior a 5% durante a transição de estado sólido para o estado dissolvido deste elemento metálico.

[104] Após uma primeira avaliação realizada 10 a 15 minutos após colocar a solução da referida composição de nutriente inorgânico da invenção, constatou-se que as diferentes composições testadas (Nº 1 a 6 no Quadro 2), todas elas permitiram que os três critérios fossem respeitados independentemente do tipo de polifosfato, fonte de ferro ou concentração de ferro utilizada nos testes conduzidos.

[105] De modo semelhante, foi bastante vantajoso observar que algumas composições apresentaram um aumento na estabilidade, mesmo após dissolução. Estas foram as composições n.º1, 2 e 6 as quais após 20 a 21 dias apresentavam ainda turvação reduzida e teor insolúvel reduzido.

EXEMPLO 2 - Estabilidade das composições sólidas

[106] A vida útil do produto e, por conseguinte, a estabilidade foram determinadas sujeitando o produto ao mesmo teste de dissolução após diferentes tempos de compressão a 25°C sob as condições do teste de aglutinação abaixo descrito.

[107] De acordo com a invenção, o produto expira assim que:

- a turvação medida for superior a 50 NTU; e
- a percentagem por peso de insolúveis for superior a 0,2%.

[108] Foram consideradas duas composições sólidas da invenção (Quadro 3) para avaliar em que medida o envelhecimento da forma sólida tem influência na sua dissolução quando colocada na solução.

[109] Foi comparada uma primeira composição com menos de 1 dia com uma segunda composição de 21 dias.

QUADRO 3

	Composição sólida				Teste de dissolução		
	Tipo de polifosfato	Fonte de ferro	MR (Poli/Fe)	Idade	Solução [Fe] mmol/kg	Tempo de dissolução (min)	de PH
1	KTPP (a)	FeSO ₄ .7H ₂ O (b)	10	< 1 D	50	3 min	8,3
2	KTPP (a)	FeSO ₄ .7H ₂ O (b)	10	21 D*	50	5 min	ND

(a) 46,4 % em peso total de P₂O₅, 53,3 % em peso de K₂O,

1,6 % pp > 1mm, 86 % pp < 0,5 mm

(b) 19,2 % em peso total de ferro

ND = Valor não determinado

D = dias

*envelhecimento de 21 dias sob compressão a uma temperatura de 25°C.

[110] Tal como pode ser observado, as duas formas sólidas exibem um tempo de dissolução equivalente na ordem de 3 a 5 minutos para turvação da solução inferior a 50 NTU e percentagem por peso de insolúveis inferior a 0,2%,

o que demonstra a estabilidade, com o decorrer do tempo, da forma sólida da composição da invenção quando armazenada a uma temperatura de 25 °C.

EXEMPLO 3 - Teste de aglutinação (índice de aglutinação)

[111] A medição do índice de aglutinação foi obtida utilizando um teste de laboratório desenvolvido pelos autores da invenção para quantificar a tendência de aglutinação de uma composição sólida e, deste modo, caracterizar a composição. Este índice reflecte a força mecânica de uma amostra principal do produto obtido após um tempo de compressão de 21 dias a 25°C em uma célula selada evitando praticamente toda a troca de humidade ou oxigênio com o ar ambiente.

[112] A célula de compressão inclui dois semi-cilindros em aço inoxidável (obtidos por meio de corte de um tubo ao longo do médio longitudinal) mantidos juntos em redor de um disco por meio de uma placa de bloqueio removível. O disco igualmente em aço inoxidável fecha o cilindro na sua base. O diâmetro do disco é 46 mm para uma altura de 10 mm. A altura do cilindro é 80 mm. A placa de bloqueio e dois semi-cilindros podem ser facilmente removidos haver a necessidade de sacudir o disco. Um pistão em polipropileno que desliza livremente dentro do cilindro e que é sobreposto por um peso de 6 kg é utilizado para comprimir o produto acima. O pistão em forma de disco tem um diâmetro de 44 mm e uma altura de 30 mm.

[113] O conjunto (com a excepção do peso de 6 kg) foi embrulhado em uma saqueta composta por uma película de plástico de multi-camadas que incluía uma folha de alumínio e que foi soldada a quente para evitar qualquer troca de mistura com o ar ambiente. A selagem da saqueta foi verificada por análise gravimétrica, a variação em peso relativo do produto não excedeu 0,2% acima do tempo de teste. Preenchimento homogêneo da célula foi assegurado pela realização desta operação de forma progressiva ao mesmo tempo que se rodava a célula. O produto foi embalado utilizando o pistão antes de concluir o preenchimento para evitar o acondicionamento excessivo durante a fase atual de compressão. O peso da composição variou entre 70 e 120 g. A parte superior

do pistão deve projectar-se a partir do cilindro até ao final da fase de compressão, caso contrário existe o risco do peso não aplicar a pressão expectável de 0,36 bars. Deverá ter-se igualmente cuidado para assegurar que o peso se encontra completamente centrado relativamente ao pistão.

[114] O conjunto foi deixado em repouso durante toda a fase de compressão. A medição dinamométrica foi realizada não antes de 4 horas após remoção do peso. Após remoção da placa de bloqueio e dos dois semi-cilindros sem sacudir o núcleo do produto, foi utilizado um banco de ensaio com dinamómetro para medir a força da ruptura do núcleo. Esta força foi aplicada verticalmente para o centro do pistão em forma de disco através de uma ponta metálica. A ponta foi impulsionada pelo banco de ensaio com dinamómetro a uma velocidade constante de 60mm/minuto. A força de ruptura em Newtons (N) medida desta forma corresponde por definição ao índice de aglutinação. O índice é 0 se o produto fluir no momento da liberação do molde ou se o núcleo colapsar entre a liberação do molde e a medição dinamométrica.

[115] A escala com dinamómetro utilizada no laboratório foi limitada a 460 N. Quando esta força, no final da escala, se revelou insuficiente para causar ruptura do núcleo, o núcleo foi sujeito a uma segunda medição dinamométrica após remoção do pistão e substituição da ponta com uma lâmina calibrada.

[116] Os resultados obtidos para estas composições de nutriente sólido inorgânico da invenção são apresentados no Quadro 4 abaixo. Uma proporção P_{poly}/Fe de 10 foi estabelecida para cada uma das composições. Foi aplicado um tempo de compressão de 21 dias a 25°C.

QUADRO 4

	Tipo de poli-fosfato	Fonte de ferro	Envelhecimento após compressão*	Índice de aglutinação (1)	Força de ruptura com lâmina (Newton)
1	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O (C)	Nenhuma	> 460	131

2	KTPP (a)	FeSO ₄ . 7H ₂ O	24 horas	83	
		(c)			
3	KTPP (a)	FSO ₄ . 7H ₂ O (b)	6-24 horas	32	

(a) 46,6 % em peso total de P₂O₅, 53,2 % em peso de K₂O,

0,6 % pp > 2 mm, 34 % pp < 0,5 mm

(b) 19,8 % em peso total de ferro

(c) 19,2 % em peso total de ferro

(1) Força de ruptura em Newtons com o disco

*reação entre os dois pós consistentes antes da compressão da mistura que resulta em uma fenômeno de cobertura.

[117] Para cumprir com os critérios da presente invenção, a composição de nutriente sólido inorgânico deve ter capacidade para ser armazenada sem existência de aumento de peso. Esta característica é observada quando o índice de aglutinação é inferior a 100 após compressão a 25°C. Tal como representado no Quadro 4 e para uma proporção molar fixa P_{poly}/Fe de 10, foi descoberto que se observou um índice de aglutinação inferior a 100 para composições 2 e 3, isto é, após envelhecimento durante 24 horas antes de compressão a 25°C durante 21 dias.

Exemplo 4: - Cultura hidropônica (pepino)

[118] Foram realizados testes de crescimento hidropônico (livres de substrato) em uma estufa durante 6 semanas para verificar a eficácia da solução nutriente da invenção.

[119] Anteriormente, os pepinos tinham sido semeados em vermiculite para se obter plântulas. Estas plântulas foram transferidas 3 semanas após a semente para condições de crescimento hidropônicas, isto é, em caixas de plástico (50x30x20cm) ajustadas com uma tampa PVC perfurada. Estas caixas foram preenchidas com água e solução nutriente e as raízes da plântula foram colocadas na solução aquosa por meio de perfurações na tampa. A tampa permitiu que a solução nutriente ficasse isolada do meio exterior para prevenir a

penetração de luz e/ou contaminantes que poderiam deteriorar a solução nutriente fertilizante. A parte aérea da planta foi supervisionada com um material flexível e inerte. As caixas foram igualmente equipadas com bocais que permitiam a injeção de ar para a solução nutriente para facultar oxigênio ao sistema de raiz.

[120] O nível de água nas caixas era verificado duas vezes por semana e a quantidade da solução nutriente ajustada em relação à condutividade eléctrica da solução nutriente. A condutividade eléctrica da solução foi inicialmente definida a 3 mS.cm^{-1} e foi mantida entre 2,5 e $3,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ ao longo do tempo de crescimento.

[121] O pH da solução nutriente foi medido três vezes por semana e ajustado, se necessário, por meio da adição de mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (proporção 12:1) ou KOH.

Tratamentos: fontes de ferro testadas

[122] Três fontes de ferro (P1 a P3) da invenção contendo sulfato férrico foram testadas a dois valores de pH diferentes da solução nutriente e comparadas com um quelato de ferro orgânico comercial padrão como controlo (P4). As características das soluções testadas são apresentadas no Quadro 5, abaixo.

QUADRO 5

Solução	mmol Ptotal/l	pmol Fe/l	PH	agente complexante Fe	MR ($P_{\text{poly}}/\text{Fe}$)
P1a	1,5	15	5,2-5,6	TKPP (a)	10
P1b	1,5	15	6,4-6,8	TKPP (a)	10
P2a	1,5	15	5,2-5,6	KTPP (b)	10
P2b	1,5	15	6,4-6,8	KTPP (b)	10
P3a	1,5	15	5,2-5,6	KTPP (b)	20
P3b	1,5	15	6,4-6,8	KTPP (b)	20

P4a	1,5	15	5,2-5,6	quelato orgânico	0
P4b	1,5	15	6,4-6,8	quelato orgânico	0

(a) 42,7% em peso total de P_2O_5 , 57,0 % em peso de K_2O ,

(b) 46,6 % em peso total de P_2O_5 , 53,2 % em peso de K_2O .

[123] Os outros elementos nutrientes indicados no Quadro 6 foram fornecidos ao meio do nutriente de acordo com os modelos recomendados para cultura de pepino.

QUADRO 6

Nutriente	Valor alvo	
NH ₄	0,1	mmole /l
K	8	mmole /l
Ca	6,5	mmole /l
Mg	3	mmole /l
NO ₃	18	mmole /l
SO ₄	3,5	mmole /l
Mn	7	pmole /l
Zn	7	pmole /l
B	50	pmole /l
Cu	1,5	pmole /l
Mo	1	pmole /l

[124] Cada tratamento foi repetido 4 vezes, cada repetição incluía uma caixa com água e a solução nutriente testada e 2 pepinos.

b) Análises

[125] Para avaliar a eficácia das fontes de ferro P1 a P3 d invenção, os foram avaliados os seguintes parâmetros no final de cada período de crescimento (após 6 semanas):

- produção de biomassa (matéria seca);
- concentrações micronutrientes: análise de tecido.

[126] Foi aplicada uma análise estatística (ANOVA, $P < 0,05$) para comparar os diferentes tratamentos.

b.1. Produção de biomassa

[127] Os pepinos foram colhidos após crescimento hidropônico de 6 semanas de acordo com as condições acima descritas. Após secagem dos tecidos, foi determinada a matéria seca dos pepinos (raízes + parte aérea das plantas). Figura 1 apresenta o resultado obtido.

[128] Tal como pode ser observado, não se registou qualquer diferença significativa entre os tratamentos diferentes aplicados em termos de biomassa no fim do período de crescimento.

b.2. Concentrações de nutrientes

[129] As concentrações de nutrientes em matéria seca mmol/kg (exceto para o cobre em matéria seca $\mu\text{mol/kg}$) foram determinadas no tecido seco segundo as técnicas convencionalmente utilizadas para análises de nutrientes. Os resultados obtidos ($n=4$) são indicados no quadro 7 seguinte. Figura 2 diz respeito à concentração de ferro medida a partir da matéria seca.

QUADRO 7

	P1a	P1b	P2a	P2b	P3a	P3b	P4a	P4b
K	1565	1508	1653	1608	1609	1503	1856	1542
Na	18	18	30	17	19	16	26	19
Ca	921	958	911	984	886	958	877	1048
Mg	332 ^{ab}	353 ^{ab}	323 ^{ab}	362 ^{ab}	296 ^a	334 ^{ab}	319 ^{ab}	377 ^b
P _{total}	385	371	414	398	375	83	413	396
Fe	8,2 ^{bc}	5,9 ^{ab}	8,2 ^{bc}	6,1 ^{abc}	9,0 ^c	5,8 ^{ab}	4,9 ^a	4,5 ^a
N _{total}	4748	4439	4645	4665	4656	4410	4756	4575
Mn	1,8	1,9	1,5	2,0	1,6	2,0	1,7	1,7
Zn	24 ^{ab}	2,3 ^{ab}	2,3 ^{ab}	2,6 ^b	2,2 ^{ab}	2,3 ^{ab}	1,5 ^a	1,4 ^a
B	4,1	3,6	4,1	3,8	4,0	3,9	4,2	3,9

Cu	342	349	352	345	371	374	292	330
Mo	106	72	103	80	104	81	104	106

[130] Análise estatística (ANOVA) revelou evidência que as plantas alimentadas com soluções P1a, P2a e Pa (pH entre 5,2 e 5,6) continham mais ferro comparativamente às plantas alimentadas com a solução nutriente de referência P4a a este mesmo pH. A um pH mais elevado (P1b, P2b, P3b e P4b em que o pH se encontrava entre 6,4 e 6,8) não se registou diferença significativa para o ferro, o que poderia ser considerado para um complexante menor tendo em conta a base maior da solução.

b.3 Clorose

[131] Ao longo das 6 semanas de crescimento hidropônico, os sintomas da carência de ferro foram visualmente avaliados.

[132] Clorose, indicativa de carência de ferro, foi avaliada utilizando uma classificação que variava entre 0 (folha de cor verde) a 10 (folha de cor amarela). Figura 3 apresenta os resultados obtidos quando o pH da solução nutriente se encontrava entre 5,2 e 5,6 enquanto a Figura 4 apresenta os resultados obtidos quando o pH da solução nutriente se encontrava entre 6,4 e 6,8.

[133] Com esta duas Figuras, é possível constatar que a clorose com duas classificações equivalentes foi observada com o tempo para tratamentos diferentes aplicados independentemente do pH.

[134] Foi, deste modo, descoberto que as composições da invenção permitem uma melhor absorção de macro e micronutrientes por plantas em particular uma melhor absorção de ferro.

Exemplo Comparativo

[135] O exemplo da patente CN 1274706 foi reproduzido em escala de laboratório. O sólido obtido após o procedimento foi sujeito ao teste de dissolução no Exemplo 1 da presente invenção.

[136] A solução obtida apresentou turvação a 10 mmoles Fe/kg de solução que excedeu 1000 NTU.

[137] O teor dos insolúveis atingiu igualmente 59% relativamente ao peso do pó utilizado para o teste de dissolução. A composição de CN 1274706 não é, por conseguinte, de forma alguma uma composição sólida hidrossolúvel.

[138] A presente invenção é evidentemente não limitada às realizações descritas acima e podem ser feitas várias modificações à mesma sem nos afastarmos do âmbito das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição nutritiva sólida inorgânica compreendendo pelo menos um polifosfato e pelo menos uma fonte de ferro como um micronutriente, **caracterizada por** a referida composição nutritiva sólida ser uma composição nutritiva hidrossolúvel sólida compreendendo uma concentração de ferro entre 0,1 e 5% em peso relativamente ao peso total da referida composição sólida, de preferência entre 1 e 3% em peso relativamente ao peso total da referida composição sólida, em que o referido pelo menos um polifosfato é selecionado do grupo que consiste de polifosfatos alcalinos de sódio e de potássio na forma de pó ou granulado, os referidos polifosfatos tendo 2 a 3 átomos de P e em que a composição tem uma razão molar de P_{poly}/Fe entre 5 e 50, em que P_{poly} designa o número de moles de fósforo na forma de cadeias de polifosfatos.

2. Composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** incluir ainda pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes selecionada do grupo consistindo de fontes de B, Mn, Zn, Cu, Mo, Co e misturas das mesmas, e por a referida pelo menos uma fonte adicional de micronutrientes estar contida em uma proporção atômica relativa a Fe de entre 0,1 e 5 para B, entre 0,05 e 2,5 para Mn, entre 0,01 e 1 para Zn, entre 0,005 e 0,25 para Cu e Mo e entre 0,001 e 0,1 para Co.

3. Composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizada por** o referido pelo menos um polifosfato ser selecionado do grupo consistindo de pirofosfatos e tripolifosfatos, por exemplo tais como pirofosfato tetrapotássico (TKPP), tripolifosfato de potássio (KTPP), tripolifosfato de sódio (STPP), pirofosfato ácido de sódio (SAPP) e pirofosfato tetrassódico (TSPP).

4. Composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **caracterizada por** possuir uma proporção molar M/P_{total} de entre 1 e 2, preferencialmente entre 1,3 e 2 e em que M representa o número total de moles de metal alcalino de sódio e potássio e em que P_{total} representa o número total de moles de fósforo.

5. Composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** compreender também fósforo em forma de ortofosfato com uma proporção molar P_{orto}/P_{total} igual a ou menos que 0,95, em que P_{orto} representa o número de moles de fósforo em forma de ortofosfato e em que P_{total} representa o número de moles total de fósforo, sendo preferencialmente esta proporção molar igual a ou menos que 0,3.

6. Composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** possuir uma proporção molar P_{poly}/Fe entre 8 e 32.

7. Uso de uma composição nutritiva sólida inorgânica, conforme definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** ser para fabricar uma solução em que os macronutrientes e os micronutrientes estão biodisponíveis.

8. Uso de uma composição nutritiva sólida inorgânica, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado por** ser como uma composição fertilizante para a horticultura, fertirrigação e hidroponia.

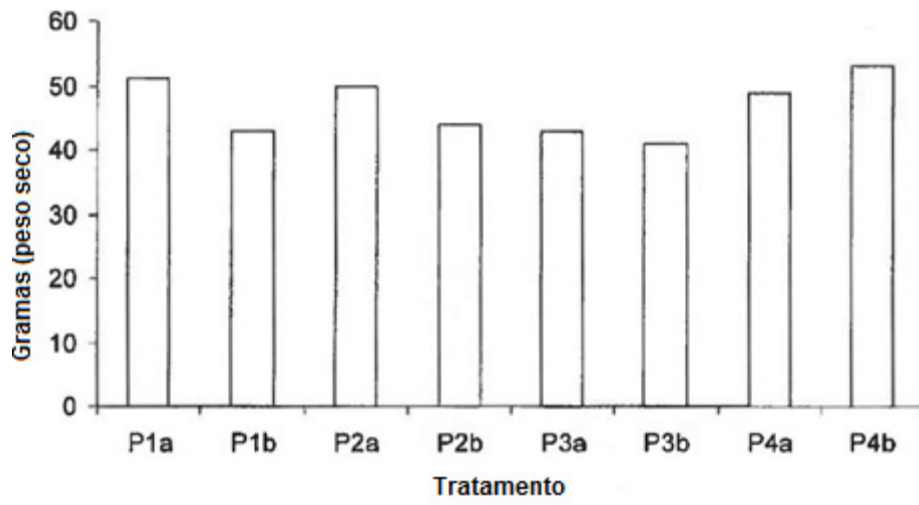


Fig. 1

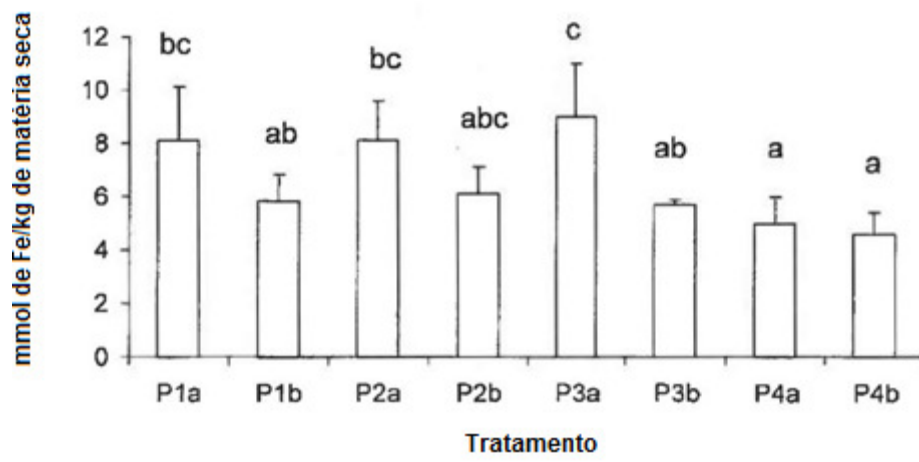


Fig. 2

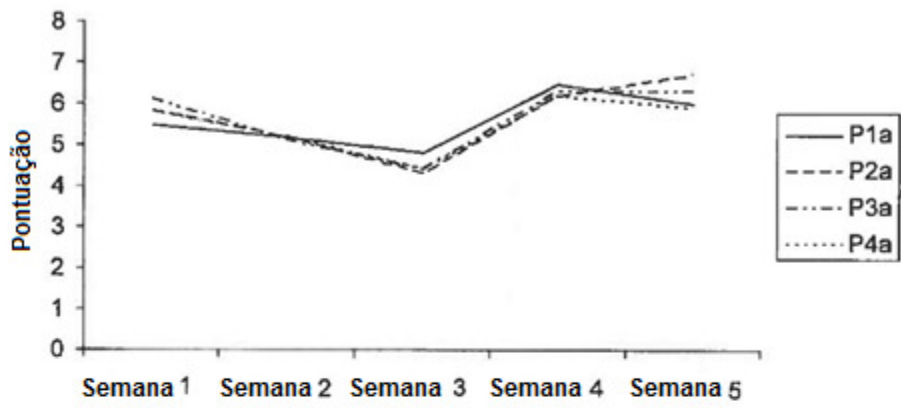


Fig. 3

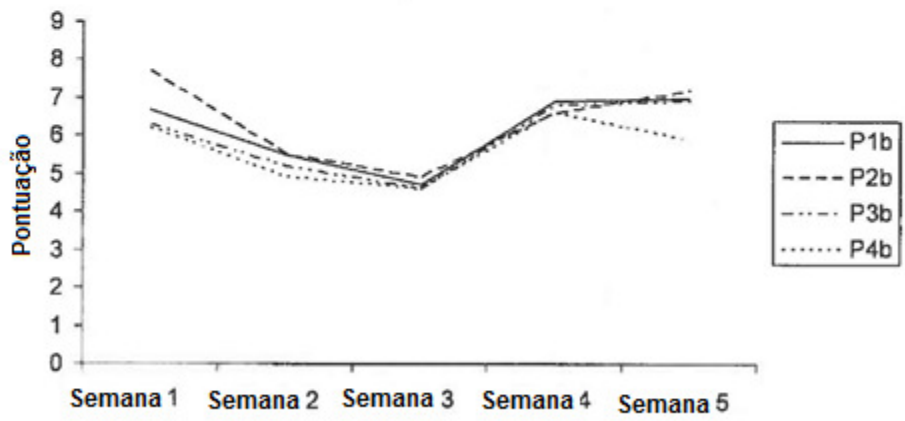


Fig. 4