



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

(21) PI 0811773-0 A2



(22) Data de Depósito: 19/05/2008
(43) Data da Publicação: 30/09/2014
(RPI 2282)

(51) Int.Cl.:
A01N 59/16
A01N 59/20
A01P 1/00

(54) Título: COMPOSIÇÕES AGROQUÍMICAS
BIOATIVAS E USO DAS MESMAS

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 18/05/2007 US 60/930,913

(73) Titular(es): Agion Technologies, Inc.

(72) Inventor(es): Joseph J. Crudden

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT US2008006358 de
19/05/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/144015 de
27/11/2008

COMPOSIÇÕES AGROQUÍMICAS BIOATIVAS E USO DAS MESMAS

O presente pedido de patente reivindica o benefício do Pedido Provisório de Patente U.S. N° 60/930.913, depositado anteriormente em 18 de maio de 2007 e intitulado "Bioactive
5 Compositions and Use Thereof" que é aqui incorporado em sua totalidade por referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção está relacionada a novas composições agroquímicas bioativas que compreendem uma
10 combinação de: a) uma solução acídica que possui níveis baixos de íon metálico bioativo, isoladamente ou, de preferência, em combinação adicional com um ou mais tensoativos capazes de interagir com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios
15 patogênicos e b) um agroquímico ativo convencional, especialmente um ativo fungicida, tanto com o ativo puro quanto como uma composição agroquímica formulada. Essas composições agroquímicas bioativas podem ser usadas para diversas aplicações agroquímicas que exigem o controle, a
20 inibição e/ou a morte de microorganismos, especialmente fungos, bactérias e/ou plantas, estramenopila e protistas semelhantes a fungos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Materiais bioativos para a morte ou inibição do
25 crescimento e/ou proliferação/disseminação de bactérias, fungos e outros microorganismos há muito são buscados e empregados na sociedade. Seu uso remonta há séculos, se não milhares de anos. As aplicações iniciais variaram de aplicações farmacêuticas ou relacionadas à saúde até
30 aplicações para desinfecção e purificação e outras.

Aplicações mais recentes incluem uma ampla gama de usos, com o maior uso, por volume, observado na indústria agrícola. Talvez um dos primeiros materiais bioativos tenha sido a prata metálica e, subseqüentemente, os sais de
5 prata.

Embora os agentes bioativos iniciais fossem mais freqüentemente metais e sais metálicos simples, a ciência e a síntese química modernas permitiram o desenvolvimento e a produção de agentes sintéticos, mais freqüentemente agentes
10 orgânicos e organometálicos, para aplicações antibacterianas, antifúngicas e outras aplicações semelhantes. Na verdade, para muitas aplicações, especialmente aplicações farmacêuticas, os agentes orgânicos, pela maior parte, ofuscaram o uso de agentes
15 bioativos inorgânicos. Embora materiais inorgânicos e organometálicos ainda comandem uma fatia de mercado significativa do negócio agroquímico, seu uso é limitado em função de preocupações com a saúde e a segurança, especialmente de uma perspectiva ambiental. Na verdade, os
20 agentes bioativos orgânicos comandam uma grande porção do negócio agroquímico.

Apesar do grande sucesso e da enorme fatia/volume de mercado comandada por agentes farmacêuticos orgânicos, antibacterianos e agroquímicos, eles não se apresentam sem
25 custos e conseqüências. Em todas as áreas de aplicações, surgiu uma tendência acentuada e crescente: especificamente, a manifestação e disseminação de uma resistência a esses agentes orgânicos em quase todos, se não todos, microorganismos. Embora essa resistência não
30 seja universal nem completa, ela está crescendo e envolve

cada vez mais agentes orgânicos. À medida que a resistência cresce, o mesmo ocorre com sua virulência aparente. A esse respeito, todos nós temos consciência da resistência crescente de bactérias, especialmente bactérias patogênicas, aos agentes farmacêuticos antibióticos tradicionais e o subsequente surgimento do que comumente são chamadas superbactérias (*superbugs*): bactérias patogênicas que apresentam forte resistência aos agentes orgânicos antibacterianos e farmacêuticos tradicionais.

E, como uma consequência direta ou indireta do surgimento de superbactérias e/ou da conscientização crescente da facilidade pela qual as bactérias podem se disseminar combinada com uma preocupação crescente com doenças potencialmente pandêmicas como, por exemplo, SARS e gripe aviária, nos tornamos uma população que está mais e mais preocupada com higiene e limpeza geral. Conseqüentemente, houve uma enorme proliferação e crescimento exponencial na disseminação e no uso e na aplicação indiscriminados de produtos de limpeza e desinfetantes que contêm agentes antimicrobianos orgânicos, tudo em um esforço para evitar a exposição às bactérias e, especialmente, às superbactérias. No entanto, esse uso indiscriminado de agentes orgânicos está associado a, ou pelo menos apresenta a possibilidade para, um aumento global dos organismos resistentes aos antimicrobianos. Por erradicação dos organismos mais fracos, restam os organismos mais fortes e, mais freqüentemente, mais prejudiciais.

Uma consequência similar se também manifestou na indústria agrícola, especialmente naquela porção

relacionada à ao plantio/produção de alimentos. O uso disseminado e repetitivo de agentes antibacterianos biocidas, fungicidas orgânicos, e semelhantes, levou à manifestação de uma eficácia cada vez menor dos mesmos

5 contra as doenças visadas: um indicador de uma resistência crescente. Talvez mais alarmante seja a velocidade com a qual esta resistência começou a surgir. Por exemplo, apesar do grande alarde e da promessa por trás da introdução de fungicidas de estrobilurina no meio dos anos 90, verificou-

10 se resistência logo após alguns anos de uso em certas aplicações. Essa tendência crescente é um mau presságio para uma indústria da qual se exige que cada vez menos acres produzam mais e mais colheitas para alimentar populações sempre crescentes, enquanto aqueles organismos e

15 microorganismos responsáveis por ataques a essas colheitas se tornam cada vez mais fortes e cada vez mais resistentes aos meios de controle tradicionais.

Embora a resistência seja certamente uma grande preocupação, talvez seja uma preocupação ainda maior o

20 preço humano e ambiental associado ao uso disseminado de agentes antimicrobianos orgânicos. Por mais de meio século até hoje, surgiu cada vez mais literatura científica que correlaciona a exposição de longo prazo (direta e indireta) e o uso destas substâncias agroquímicas orgânicas a várias

25 doenças e conseqüências teratogênicas, mutagênicas e outras conseqüências adversas para a saúde em animais e, mais importante, à população humana. Talvez o divisor de águas para essa conscientização seja representado pelo clamor relacionado o uso de DDT e agentes pesticidas semelhantes

30 nos anos 60. Em seres humanos, esta correlação de defeitos

de nascimento, câncer e outras doenças com substâncias agroquímicas orgânicas é especialmente perturbadora para aqueles cujos abastecimentos de água foram ou podem se tornar contaminados por estes agentes orgânicos em função
5 de seus subprodutos e/ou da solubilidade e das meias-vidas longas de seus subprodutos. Evidentemente, a água potável é a única fonte de exposição: outra preocupação em relação à fonte de exposição é a inalação da explosão de poeira dos campos, de aerossóis danosos e/ou substâncias particuladas
10 durante pulverização aérea e pulverização, respectivamente, e da exposição ao vestuário de trabalhadores os quais, eles próprios, foram expostos nos campos ou durante aplicação.

Em um esforço para se afastar dos agentes orgânicos, a atenção mais recente novamente se concentrou nos agentes
15 inorgânicos, incluindo agentes organometálicos, já que esses tendem a não apresentar ou não ter nenhuma tendência, ou certamente menos tendência, para resultar em bactérias, fungos e semelhantes resistentes. No entanto, esta tendência simplesmente re-desperta os debates e
20 preocupações em relação ao despejo em larga escala de metais pesados no ambiente. Embora alguns esforços recentemente tenham se concentrado na melhora dos agentes inorgânicos antigos tradicionais, muitos mais esforços, particularmente na arena não agrícola, aparentemente se
25 concentraram em espécies e sistemas mais complexos, em essência, biocidas inorgânicos sintetizados, tais como os agentes antimicrobianos do tipo antimicrobiano de troca iônica baseados em zeolitas, hidróxi apatita e fosfatos de zircônio. Outros biocidas recentes incluem aqueles baseados
30 em citratos de prata gerados eletroliticamente; complexos

especializados de metais antimicrobianos, livres de tiol; complexos de ácido sulfúrico/sulfato preparados sob pressão e temperatura elevadas; e semelhantes. Embora eficazes, eles possuem aplicações limitadas e conferem custos
5 adicionais em função dos processos sintéticos complexos e/ou longos pelos quais são preparados. Esse último é especialmente preocupante na indústria agrícola, na qual a proporção custo/desempenho muitas vezes impossibilita o uso de opções funcionalmente muito viáveis. Aqui, uma diferença
10 de poucos centavos por acre, até mesmo uma diferença de uma fração de centavo por acre, pode significar toda a diferença na aceitabilidade e utilidade de certo agente.

Apesar de suas preocupações ambientais e para a saúde inerentes, o uso de agentes inorgânicos "naturais",
15 incluindo agentes inorgânicos fabricados/processados, fez com que cada vez mais vários grupos ambientais e de conservação, além de defensores da saúde, considerem esses agentes como substituintes para os agentes orgânicos. Embora essa pressão isoladamente provavelmente não altere a
20 indústria, a resistência crescente aos agentes orgânicos combinada com os custos cada vez maiores de agentes orgânicos sintéticos, está certamente tendo um impacto: não somente na indústria agrícola, mas em todas as aplicações para estes agentes bioativos. No entanto, como observado
25 acima, a reintrodução e/ou o uso aumentado de agentes inorgânicos simplesmente ressalta as questões que fizeram com que eles fossem afastados, especificamente a toxicidade e contaminação ambiental e a bioacumulação. As preocupações não são apenas quanto aos efeitos durante a aplicação, mas
30 principalmente pelos efeitos de longo prazo associados ao

acúmulo contínuo desses agentes inorgânicos ou seus derivados, especialmente os metais, no ambiente e em organismos vivos. Esse acúmulo não pertence apenas aos solos que são tratados, mas também aos abastecimentos de água subterrâneos que podem ser abastecidos pelos campos tratados. Também existem preocupações, algumas vezes até maiores, sobre as consequências do escoamento de águas das chuvas que carregam os metais para riachos locais e, novamente, abastecimentos de água rio abaixo. Por fim, esse acúmulo também ocorre na cadeia alimentar, com concentrações cada vez maiores sendo encontradas naquelas espécies da ordem superior da cadeia alimentar. Por fim, isso afeta a cadeia de abastecimento humano como observado, por exemplo, com o mercúrio e outros metais no atum e peixe-espada. Embora muitos metais, pelo menos em níveis de exposição baixos, não afetem ou afetem pouco os seres humanos, seu impacto é bem maior na vida marinha e em outros seres aquáticos, especialmente peixes, que tendem a serem extremamente sensíveis aos metais pesados, como a prata, resultando no aumento do estresse e, em situações de exposição extrema, mortandades disseminadas.

Conseqüentemente, como parte desse ressurgimento de agentes bioativos inorgânicos, houve um aumento significativo nos valores e no tempo gasto nas pesquisas e no desenvolvimento para solucionar questões relacionadas ao uso destes agentes inorgânicos. Um foco principal tem sido com relação à produção de materiais mais concentrados que, espera-se, permitirão o uso de materiais menos gerais. No campo da agroquímica, um dos agentes inorgânicos que recebem a maior atenção, em função de sua eficácia elevada,

é o cobre. Na verdade, acredita-se que o cobre poderia ter um aumento múltiplo de seu uso caso os agentes orgânicos tivessem seu uso eliminado ou os fazendeiros não optassem por usar agentes naturais. De acordo com dados do NCFAP
5 (*National Center for Food and Agricultural Policy* - agência governamental que regulamenta e fiscaliza a produção agrícola nos Estados Unidos), em 1997 mais de 6.849 toneladas de cobre foram usadas em aplicações fungicidas, comparadas com 20.000 toneladas de fungicidas sintéticos em
10 uma taxa de tratamento de aproximadamente metade da de cobre. Se todos os fungicidas sintéticos fossem substituídos por cobre, isso resultaria em um aumento de mais de 40.000 toneladas de cobre liberadas no ambiente. Agora, dez anos mais tarde, embora os dados não estejam
15 disponíveis, pode-se apenas presumir que as quantidades são bem maiores. Além disso, esse é apenas um dos usos do cobre: o cobre e as composições bioativas baseadas no cobre também são usados em outras áreas, como por exemplo, algicidas etc. De qualquer modo, fica claro que qualquer
20 mudança significativa de produtos sintéticos para fungicidas, algicidas etc. de cobre representa um grande impacto e liberam cobre no ambiente.

Como observado acima, esforços recentes de R&D com fungicidas inorgânicos se concentraram no desenvolvimento
25 de agentes inorgânicos aprimorados que produzem efeitos melhores com menos aplicações. Na verdade, em agosto de 2006, DuPont, um dos principais fabricantes de substâncias agroquímicas, especialmente fungicidas baseados em cobre, anunciou alguns avanços, como eles descreveram, em
30 fungicidas de cobre, especificamente seu fungicida baseado

em hidróxido de cobre Kocide 3000, alardeando sua habilidade para fornecer mais ação antifúngica com menos cobre. Ainda assim, sua taxa de aplicação típica é da ordem de 1.650 gramas de cobre por acre por aplicação, com taxas
5 um pouco menores, 330 gramas por acre, permitidas para certas aplicações. Embora seja certamente um aperfeiçoamento em relação aos fungicidas baseados em cobre convencionais ou tradicionais que são aplicados em quase 2 quilos por acre, isso ainda significa a liberação
10 intencional de grandes quantidades de cobre no ambiente, ainda mais se os ambientalistas forem bem sucedidos na remoção ou banimento do uso de mais e mais agentes orgânicos.

Dessa forma, há ainda uma grande necessidade de
15 agentes agroquímicos inorgânicos com boa relação custo-benefício, que forneçam boa atividade antimicrobiana, antifúngica, antibacteriana etc., sem preocupações quanto ao desenvolvimento de resistência.

Além disso, há necessidade de agentes inorgânicos
20 antimicrobianos, antifúngicos, antibacterianos etc. que possam ser usados universalmente, ou quase, sem preocupações, ou certamente com preocupações reduzidas, quanto à contaminação ambiental e toxicidade, especialmente menos do que as que existem com os agentes inorgânicos
25 atuais.

Similarmente, há necessidade de agentes inorgânicos que sejam estáveis e fáceis de usar, e que forneçam boa eficácia de curto prazo e, de preferência, de prazo mais longo, quando comparados com muitos dos agentes orgânicos
30 de vida curta atuais.

Adicionalmente, há necessidade de agentes inorgânicos que possam ser usados com segurança em aplicações agrícolas e de horticultura, incluindo tratamento do solo e de sementes, plantas e árvores que produzem safras/alimentos, plantas e cachos ornamentais e de flores, gramas de jardim e ornamentais, e semelhantes, com preocupações mínimas quanto à exposição.

Além disso, há necessidade de agentes bioativos inorgânicos que possam ser usados em combinação com ativos agroquímicos e composições inorgânicas e, de preferência, orgânicas convencionais, especialmente, agentes antimicrobianos, antifúngicos, antibacterianos, antiprotistas etc. com resultados sinérgicos; permitindo, dessa forma, menos uso, no geral, destes ativos.

Finalmente, há necessidade de agentes bioativos que forneçam desempenho antimicrobiano, antifúngico, antiprotista e/ou antibacteriano eficaz, com liberação mínima de metais inorgânicos no ambiente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com um aspecto da presente invenção, são fornecidos concentrados agroquímicos bioativos na forma sólida que compreendem: a) um agroquímico ativo bioativo convencional na forma sólida, tanto em sua forma pura quanto em uma forma formulada e b) uma composição ácida bioativa sólida que compreende um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, pelo menos uma fonte de pelo menos um íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede

celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido estando presente em pelo menos 40 por cento do peso, preferivelmente de 40 a 80 por cento, com base no peso total da composição ácida bioativa, e em um nível que representa um excesso molar de pelo menos 2 vezes em relação aos íons metálicos antimicrobianos da fonte, a referida composição ácida bioativa tendo um pH de menos que 6, preferivelmente de cerca de 1,5 a 5, quando diluída em um solvente, especialmente água, até um ponto em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. Geralmente, a proporção de peso da substância agroquímica bioativa convencional para a composição ácida bioativa é tal que, quando o concentrado é diluído ou despejado na formulação a ser aplicada, a quantidade do íon metálico antimicrobiano, com base nos íons metálicos antimicrobianos da composição ácida bioativa, é de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon antimicrobiano, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, e o agroquímico ativo bioativo convencional está presente em sua quantidade de aplicação convencional ou próximo a ela, ou menos. Esses concentrados sólidos podem ser despejados por mistura a seco com diluentes ou enchimentos sólidos antes da aplicação, ou eles podem ser transformados na forma líquida usando diluentes ou enchimentos líquidos.

De acordo com um segundo aspecto da presente invenção, são fornecidos concentrados agroquímicos bioativos na forma líquida que compreendem: a) um agroquímico ativo bioativo

convencional, tanto em sua forma pura quanto em uma forma formulada, e b) uma solução ácida bioativa de base aquosa ou não aquosa que compreende uma solução ácida concentrada, especialmente de um ácido fraco ou moderado, pelo menos um

5 íon metálico antimicrobiano ou uma fonte de íon metálico antimicrobiano total ou parcialmente dissolvida na referida solução ácida e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que

10 impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, em que a concentração do ácido, com base no peso total para solução ácida bioativa é de pelo menos cerca de 40 por cento do peso, preferivelmente de 40

15 a 80 por cento de ácido, e o ácido está presente um nível que é um excesso molar de pelo menos 2 vezes em relação ao(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s), e em que o pH da solução ácida bioativa é de menos que 6, preferivelmente 1,5 a 5, quando a solução ácida bioativa concentrada é

20 diluída em um solvente, especialmente água, até um ponto em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. De preferência, o agroquímico ativo convencional é

25 dissolvido ou miscível com a solução ácida bioativa concentrada ou em um solvente miscível com a solução ácida bioativa. Alternativamente, quando o agroquímico ativo convencional for insolúvel em água ou no solvente de base aquosa, ele pode ser dissolvido em um solvente imiscível em

30 água e o concentrado existe como emulsão ou suspensão.

Geralmente, a proporção de peso da substância agroquímica bioativa convencional para a composição ácida bioativa é tal que, quando o concentrado é diluído ou despejado na formulação a ser aplicada, a quantidade do íon metálico antimicrobiano, com base nos íons metálicos antimicrobianos da composição ácida bioativa, é de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon antimicrobiano, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, e o agroquímico ativo bioativo convencional está presente em sua quantidade de aplicação convencional ou próximo a ela, ou menos. Esses concentrados líquidos podem ser despejados por mistura com um solvente adequado, mais especialmente água ou um solvente de base aquosa, para aplicação. Alternativamente, o concentrado pode ser aplicado dessa forma ou em um estado diluído a um material absorvente sólido para aplicação.

De acordo com uma terceira modalidade da presente invenção, são fornecidas composições agroquímicas bioativas dispersível (*flowable*) em forma de partículas, por exemplo, poeiras, grânulos, pós, ou combinações destes, que compreendem uma mistura substancialmente homogênea de: a) uma substância agroquímica bioativa convencional em forma de partícula e b) uma partícula transportadora sólida que foi tratada com uma solução ácida bioativa, especialmente uma solução de base aquosa ou não aquosa, que possui um pH de menos que 6, preferivelmente 1,5 a 5, e que compreende um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo

aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido presente em um
5 excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. Essa modalidade também
10 contempla que o material de transporte sólido tratado com a solução ácida bioativa é a própria composição agroquímica bioativa convencional, por exemplo, em que o ativo bioativo está presente como um ativo formulado em um veículo absorvente ou adsorvente apropriado, ou está presente como
15 um grânulo do ativo e um material de enchimento ou diluente sólido. De forma geral, a formulação da composição agroquímica bioativa da invenção será tal que, quando aplicada em uso, a taxa de aplicação ou quantidade da substância agroquímica bioativa convencional será igual ou
20 próxima da quantidade de aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no máximo de 250 gramas por acre.

25 De acordo com uma quarta modalidade da presente invenção, são fornecidas composições agroquímicas bioativas dispersível em forma de partículas, por exemplo, poeiras, grânulos, pós, ou combinações destes, que compreendem uma mistura substancialmente homogênea de: a) uma substância
30 agroquímica bioativa convencional em forma de partícula e

b) uma composição ácida bioativa em forma de partículas, preferivelmente um pó, a referida composição ácida bioativa tendo sido feita por: i) formação de uma solução aquosa de um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, ii) permitir que a água evapore para formar o ácido bioativo sólido e iii) se necessário, trituração ou moagem do ácido bioativo sólido formado para formar um pó. Como com a modalidade prévia, a formulação da composição agroquímica bioativa da invenção será tal que, quando aplicada em uso, a taxa de aplicação ou quantidade da substância agroquímica bioativa convencional será igual ou próxima da quantidade de aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no máximo de 250 gramas por acre.

De acordo com uma quinta modalidade da presente invenção, são fornecidas composições agroquímicas bioativas

líquidas que compreendem: a) um solvente ou sistema solvente adequado, b) um agroquímico ativo bioativo convencional dissolvido no referido solvente ou sistema solvente, c) um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, d) pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano, e e) opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, em que a solução do ácido e solvente possui um pH de menos que 6, preferivelmente 1,5 a 5, antes e, preferivelmente, também depois, da adição do ativo bioativo convencional, o referido ácido presente em um excesso molar em relação aos íons metálicos antimicrobianos da fonte (d) e em que a quantidade de íons metálicos antimicrobianos atribuídos à fonte (d) é de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. Mais preferivelmente, o solvente é água ou um sistema solvente com base aquosa, mais preferivelmente água, e o ativo bioativo convencional, o ácido e a fonte de íon metálico antimicrobiano são todos total ou substancialmente solúveis ou miscíveis no solvente. Quando o ativo bioativo convencional não é solúvel ou miscível em água ou um solvente com base aquosa, ele pode ser dissolvido em um solvente não aquoso apropriado, incluindo um solvente lipofílico, e a fonte de metal e o ácido são dissolvidos em água ou um solvente com base aquosa, e as duas soluções são combinadas para formar uma suspensão ou emulsão. De forma

geral, essa formulação da composição agroquímica bioativa da invenção será tal que, quando aplicada em uso, a taxa de aplicação ou a quantidade da substância agroquímica bioativa convencional será igual ou próxima da quantidade
5 de aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no máximo de 250 gramas por acre.

10 De acordo com uma sexta modalidade da presente invenção, é fornecido um método de produção de um concentrado agroquímico bioativo na forma sólida que compreende a mistura a seco de: a) um agroquímico ativo bioativo convencional na forma sólida, tanto em sua forma
15 pura quanto em uma forma formulada, b) um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, c) pelo menos uma fonte de pelo menos um íon metálico antimicrobiano, e d) opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo
20 aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido estando presente em pelo menos 40 por cento do peso, com base no peso total do
25 ácido e da fonte de íons metálicos antimicrobianos, e em um nível que representa um excesso molar de pelo menos 2 vezes em relação aos íons metálicos antimicrobianos da fonte, o ácido estando presente em uma quantidade pela qual uma solução feita por adição do ácido e da fonte de íons
30 metálicos antimicrobianos à água terá um pH de menos que 6,

preferivelmente de cerca de 1,5 a 5, quando diluída até um ponto em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. De preferência o ácido, a fonte de íon metálico antimicrobiano e, se presente, o tensoativo são pré-misturados antes da combinação com o ativo fungicida convencional. Mais preferivelmente, esses ingredientes são primeiro dissolvidos em um solvente volátil apropriado, especialmente água ou um solvente com base aquosa, e depois permite-se que o solvente evapore para deixar um bolo que é então combinado com ou, de preferência, primeiro triturado ou moído, e depois combinado com o ativo bioativo convencional.

De acordo com uma sétima modalidade da presente invenção, é fornecido um método de produção de um concentrado agroquímico bioativo líquido, o referido método compreendendo a formação de uma solução ácida de base aquosa ou não aquosa concentrada de um ácido, preferivelmente um ácido fraco ou médio, em que a concentração do ácido é de pelo menos 40% por peso, dissolução na solução ácida concentrada de pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo hidrossolúvel, preferivelmente um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, e depois a dissolução na referida solução ácida bioativa concentrada de um agroquímico ativo bioativo convencional que é solúvel ou miscível na referida solução ácida bioativa ou, se não, é dissolvido em outro solvente adequado, e as duas soluções são combinadas para

formar uma emulsão ou suspensão concentrada.

De acordo com uma oitava modalidade da presente invenção, é fornecido um método de prevenção ou inibição do crescimento de patógenos de plantas, especialmente fungos, bactérias e/ou plantas, estramenopila e protistas semelhantes a fungos, em aplicações agrícolas, incluindo de horticultura, o referido método compreendendo a aplicação às sementes do cultivo ou planta pertinente; no solo no qual a semente, o cultivo ou a planta está ou será plantada; ao ambiente aquoso no qual as plantas estão crescendo; ou à matéria da própria planta, de uma composição agroquímica bioativa dispersível em forma de partícula que compreende uma mistura substancialmente homogênea de: a) uma substância agroquímica bioativa convencional em forma de partícula e b) uma partícula transportadora sólida que foi tratada com uma solução ácida bioativa, especialmente uma solução de base aquosa ou não aquosa, que possui um pH de menos que 6, preferivelmente 1,5 a 5, e que compreende um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos

íons metálicos antimicrobianos. Essa modalidade também contempla que o material de transporte sólido tratado com a solução ácida bioativa seja a própria composição agroquímica bioativa convencional, por exemplo, em que o

5 ativo bioativo está presente como um ativo formulado em um veículo absorvente ou adsorvente apropriado, ou está presente como um grânulo do ativo e um material de enchimento ou diluente sólido. Mais preferivelmente, a composição de acordo com esse método compreenderá ainda

10 pelo menos um agente para a aderência ou para o aumento da aderência dos ativos agroquímicos bioativos à matéria que está sendo tratada. De forma geral, a composição agroquímica bioativa da invenção será aplicada em uma taxa ou quantidade segundo a qual a substância agroquímica

15 bioativa convencional será igual ou próxima da quantidade de aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no

20 máximo de 250 gramas por acre.

De acordo com uma nona modalidade da presente invenção, é fornecido um método de prevenção ou inibição do crescimento de patógenos de plantas, especialmente fungos, bactérias e/ou plantas, estramenopila e protistas

25 semelhantes a fungos, em aplicações agrícolas, incluindo de horticultura, o referido método compreendendo a aplicação às sementes do cultivo ou planta pertinente; no solo no qual a semente, o cultivo ou a planta está ou será plantada; ao ambiente aquoso no qual as plantas estão

30 crescendo; ou à matéria da própria planta, de uma

composição agroquímica bioativa dispersível em forma de partícula que compreende uma mistura substancialmente homogênea de: a) uma substância agroquímica bioativa convencional em forma de partícula e b) uma composição

5 ácida bioativa em forma de partículas, preferivelmente um pó, a referida composição ácida bioativa tendo sido feita por: i) formação de uma solução aquosa de um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano e, opcionalmente,

10 embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, o referido ácido

15 presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, em que a quantidade de íon metálico antimicrobiano seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, ii) permitir que a água

20 evapore para formar o ácido bioativo sólido e iii) se necessário, trituração ou moagem do ácido bioativo sólido formado para formar um pó. Mais preferivelmente, a composição de acordo com esse método compreenderá ainda pelo menos um agente para a aderência ou para o aumento da

25 aderência dos ativos agroquímicos bioativos à matéria que está sendo tratada. Como com a modalidade prévia, a formulação da composição agroquímica bioativa da invenção será tal que, quando aplicada em uso, a taxa de aplicação ou a quantidade da substância agroquímica bioativa

30 convencional será igual ou próxima da quantidade de

aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no máximo de 250 gramas por acre.

De acordo com uma décima modalidade da presente invenção, é fornecido um método de prevenção ou inibição do crescimento de patógenos de plantas, especialmente fungos, bactérias e/ou plantas, estramenopila e protistas semelhantes a fungos, em aplicações agrícolas, incluindo de horticultura, o referido método compreendendo a aplicação às sementes do cultivo ou planta pertinente; no solo no qual a semente, o cultivo ou a planta está ou será plantada; ao ambiente aquoso no qual as plantas estão crescendo; ou à matéria da própria planta, de composições agroquímicas bioativas líquidas que compreendem: a) um solvente ou sistema solvente adequado, b) um agroquímico ativo bioativo convencional dissolvido no referido solvente ou sistema solvente, c) um ácido, especialmente um ácido fraco ou moderado, d) pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano, e, e) opcionalmente, embora preferivelmente, pelo menos um tensoativo, especialmente pelo menos um tensoativo aniônico, não iônico e/ou anfotérico, que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com a função destas, e, que a solução do ácido e solvente possui um pH de menos que 6, preferivelmente 1,5 a 5, antes e, preferivelmente, também depois, da adição do ativo bioativo convencional, o referido ácido presente em um excesso molar em relação aos

íons metálicos antimicrobianos da fonte (d) e em que a quantidade de íons metálicos antimicrobianos atribuídos à fonte (d) é de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos. Mais preferivelmente, o solvente é água ou um sistema solvente com base aquosa, mais preferivelmente água, e o ativo bioativo convencional, o ácido e a fonte de íon metálico antimicrobiano são todos total ou substancialmente solúveis ou miscíveis no solvente. Quando o ativo bioativo convencional não é solúvel ou miscível em água ou um solvente com base aquosa, ele pode ser dissolvido em um solvente não aquoso apropriado, incluindo um solvente lipofílico, e a fonte de metal e o ácido são dissolvidos em água ou um solvente com base aquosa, e as duas soluções são combinadas para formar uma suspensão ou emulsão. De forma geral, essa formulação da composição agroquímica bioativa da invenção será tal que, quando aplicada em uso, a taxa de aplicação ou quantidade da substância agroquímica bioativa convencional será igual ou próxima da quantidade de aplicação convencional, ou menos, e a quantidade do(s) íon(s) metálico(s) antimicrobiano(s) originado(s) pela solução ácida bioativa aplicada será de, no máximo, aproximadamente 500 gramas por acre, preferivelmente no máximo de 250 gramas por acre.

Na medida em que um objetivo fundamental da presente invenção é reduzir a quantidade de metais que entra no ambiente, modalidades preferidas de cada uma das modalidades citadas anteriormente será tal que a contribuição de íons metálicos antimicrobianos pela fonte

de íon metálico antimicrobiano será de no máximo 300 ppm, mais preferivelmente no máximo de 50 ppm, no caso de um único íon metálico antimicrobiano, e no máximo 500 ppm, preferivelmente no máximo de 150 ppm, no caso de múltiplos
5 íons metálicos antimicrobianos.

Na medida em que também é um objetivo da presente invenção evitar o uso de materiais que induzem fitotoxicidade, os ácidos são preferivelmente ácidos orgânicos, mais preferivelmente ácidos carboxílicos, e/ou a
10 solução ácida bioativa, no estado diluído, possui um pH de acima de 2 e abaixo de 6.

Finalmente, na medida em que também é um objetivo da presente invenção minimizar ou reduzir a quantidade de substâncias agroquímicas bioativas convencionais, especialmente agentes fungicidas e antiprotistas para
15 protistas semelhantes a fungos e semelhantes a plantas, a presente invenção também, e especialmente, está relacionada às combinações sinérgicas das composições de íon metálico antimicrobiano-ácido e dos agentes agroquímicos bioativos
20 convencionais, em que a quantidade dos últimos é consideravelmente menor do que, até 25 por cento menos do que, preferivelmente até 50 por cento menos do que a quantidade convencional necessária para se obter o mesmo resultado quando empregados por ele próprios.

25 **DESCRIÇÃO DETALHADA**

A presente invenção engloba muitas modalidades diferentes, como apresentadas acima, todas as quais possuem grau significativo de características e construção comuns. No entanto, embora anteriormente tenha sido apresentada
30 cada modalidade em seus aspectos mais gerais, há muitos

aspectos de cada uma que são, em certas modalidades, comuns, e outros que são únicos às suas modalidades. Em seu aspecto mais fundamental, a invenção pertence às composições que compreendem: a) um ou mais íons metálicos antimicrobianos ou fontes de íons em combinação com um ácido ou uma solução acídica, opcionalmente, incluindo ainda um ou mais tensoativos em combinação com: b) um ou mais ativos agroquímicos convencionais para o combate ou a prevenção do crescimento ou da proliferação de fungos, bactérias, vírus e plantas, estramenopila e protistas semelhantes a fungos, ou produtos formulados que contêm um ou mais destes ativos. O primeiro componente (a) pode existir como uma solução ou uma mistura dos componentes sólidos e é geralmente aqui denominado "solução ácida bioativa" e "composição ácida bioativa, respectivamente, ou conjuntamente "solução ou composição ácida bioativa". Geralmente, e preferivelmente, a solução ácida bioativa ou composição ácida bioativa, especialmente a combinação do ácido e da fonte de íon metálico antimicrobiano, é preparada antes da adição do agroquímico ativo convencional; no entanto, contempla-se também que a solução ácida bioativa ou composição ácida bioativa, como adequado, não precisa ser pré-formada. Essas soluções e composições ácidas bioativas, bom como concentrados destas, são mais plenamente descritas e constituem o tema do Pedido de Patente Internacional N° _____ e Pedido de Patente U.S. N° _____, ambos intitulados "Bioactive Acid Agrichemical Compositions and Use Thereof" e foram depositados no mesmo dia que esse pedido com os mesmos inventores que o presente pedido, ambos sendo aqui

incorporados em sua totalidade por referência.

Por conveniência na confecção e simplicidade na leitura desse pedido, a palavra "bioativo" visa incluir agentes que matam ou evitam ou inibem o crescimento e/ou a

5 proliferação de bactérias, fungos, vírus e plantas, estramenopila e protistas semelhantes a fungos que atacam ou afetam de forma adversa, mesmo de um ponto de vista puramente estético, plantas e árvores, especialmente aqueles associados aos produtos agrícolas e de horticultura

10 incluindo cultivos de alimentos, cultivos de rações, plantas ornamentais, turfas, e semelhantes, ou seja, patógenos de plantas. Geralmente, a presente invenção é discutida em termos de "fungicidas" e "atividade antifúngica", bem como ativos fungicidas; embora se deva

15 entender que ela não se limite a isso. Similarmente, a palavra "ativo", especialmente em referência aos materiais convencionais de substância agroquímica bioativa, refere-se àqueles compostos ou composições que são diretamente responsáveis pela bioeficácia da substância agroquímica

20 bioativa no controle das bactérias, fungos etc. agrícolas ou de horticultura. Um ativo formulado é aquele que, além do ingrediente ativo, também contém um ou mais outros constituintes que podem ou não influenciar a bioeficácia do ativo, mas em qualquer caso eles próprios não são

25 diretamente responsáveis pela morte ou prevenção do crescimento do microorganismo-alvo.

Os ácidos que podem ser usados na presente invenção são sólidos ou líquidos em seu estado natural, mas são facilmente dissolvidos ou miscíveis com água ou com um

30 solvente com base aquosa ou com o veículo ou diluente

orgânico empregado para uma aplicação em particular a ser utilizada. Por exemplo, caso se deseje fazer um fungicida oleoso ou com base oleosa, o ácido tem que ser solúvel ou miscível com o óleo da composição bioativa. Mais
5 preferivelmente, quando é empregado um fungicida convencional com base oleosa ou solúvel/miscível em óleo, por exemplo, um ambiente aquoso, o ativo convencional será dissolvido no solvente orgânico e o ácido e a fonte de íon metálico antimicrobiano em água, e a composição bioativa da
10 presente invenção existirá como uma emulsão ou suspensão.

Ácidos exemplares incluem os ácidos orgânicos, especialmente os ácidos carboxílicos como, por exemplo, ácido cítrico, ácido valérico, ácido itacônico, ácido acético, ácido citricônico, ácido lático, ácido málico,
15 ácido succínico, ácido aldárico, ácido malônico, ácido propriônico, ácido malônico, ácido maléico, ácido salicílico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido benzóico e semelhantes, bem como os ácidos minerais como, por exemplo, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido
20 fosfórico, ácido bórico, e semelhantes. A preferência é por ácidos mais fracos ou moderados como, por exemplo, ácidos aldárico, cítrico, málico e lático, ao contrário dos ácidos minerais moderados a fortes como, por exemplo, ácido bórico e fosfórico. No entanto, ácidos fortes, especialmente
25 ácidos minerais fortes como, por exemplo, ácido sulfúrico ou nítrico, podem ser usados; no entanto, dependendo da potência do ácido, pode ser preferível tamponar o ácido de forma a evitar problemas de manipulação e uso, especialmente problemas associados ao substrato ao qual a
30 composição bioativa deve ser aplicada. Isso é

particularmente importante para composições agroquímicas bioativas a serem aplicadas em plantas, animais e cultivos ou produtos alimentícios, já que o ácido pode danificar o substrato, direta ou indiretamente. Em plantas, por exemplo, há uma preocupação considerável com a fitotoxicidade resultante de tratamentos de ácido isoladamente ou em combinação com compostos metálicos como, por exemplo, fungicidas de cobre e semelhantes. Dessa forma, embora eficazes, é mais preferível evitar ácidos minerais e, em vez deles, empregar ácidos carboxílicos. Adicionalmente, embora alguns ácidos adequados não estejam nessa faixa, é desejável que o pKa (em água @ 25°C) do ácido esteja acima de 0, preferivelmente acima de 1, mais preferivelmente acima de 1,5.

De forma geral, e apesar da grande eficácia do ácido fosfórico e do ácido nítrico, prefere-se que sejam usados ácidos fracos ou moderados. Isso é especialmente desejável, na medida em que evita a necessidade potencial de agentes de tamponamento, que não são desejáveis. Embora se deva observar que outros tensoativos, fungicidas, agentes umidificantes, emulsificantes, e semelhantes que possam ser usados e, dependendo da aplicação de uso final, provavelmente sejam adicionados às composições da presente invenção, possam ter um efeito de tamponamento sobre o pH desses sistemas bioativos, esse efeito não é um efeito desejado ou necessariamente desejado. Na verdade, pode ser necessário adicionar mais ácido à composição a fim de manter o nível de acidez necessário.

Como observado, a acidez é crítica para a eficácia das substâncias agroquímicas bioativas da presente invenção. De

forma geral, o pH da solução ou da composição ácida bioativa ácida bioativa, antes da adição da substância agroquímica bioativa convencional e de outros componentes auxiliares, será menor do que 6, preferivelmente de cerca de 1,5 a 5 e, mais preferivelmente, de cerca de 2 até cerca de 4, mais preferivelmente acima de 2. Mais preferivelmente, as composições agroquímicas bioativas totalmente formuladas da presente invenção também obedecerão as limitações de pH citadas anteriormente quando diluídas até aquela concentração que deve ser aplicada. No caso de avaliação ou confirmação do pH da composição ácida bioativa sólida ou de uma substância agroquímica bioativa sólida de acordo com a presente invenção, a composição ácida bioativa ou, como adequado, a substância agroquímica bioativa primeiro é dissolvida em água até uma concentração equivalente àquela na qual ela seria aplicada em uso, e o pH medido.

O segundo aspecto crítico da concentração de ácido está relacionado à equivalência molar aos íons metálicos antimicrobianos presentes na composição ácida bioativa ou na solução ácida bioativa. No mínimo, deve haver um excesso molar de 2 vezes, embora preferivelmente haja um excesso molar de pelo menos 5 vezes e, mais preferivelmente ainda, um excesso molar de pelo menos 10 vezes de ácido. Esses níveis são tipicamente obtidos por formulação das soluções ácidas bioativas, em que a concentração de ácido no estado final diluído da composição bioativa é de cerca de 0,01% até cerca de 10%, preferivelmente de cerca de 0,1% até cerca de 4% por peso da solução. Também podem ser usadas concentrações maiores, por exemplo, até 20% ou mais, desde

que o substrato ao qual a composição bioativa deve ser aplicada não seja afetado pelo teor de ácido maior e/ou o ácido seja um ácido fraco ou fracamente moderado. Certamente, serão usadas concentrações maiores na produção de concentrados, como discutido abaixo.

O segundo componente crítico das composições bioativas é o íon metálico antimicrobiano: mais especificamente sua fonte de íon metálico. Íons metálicos adequados são selecionados do grupo que consiste em íons de metal de transição e íons de metal pobre antimicrobianos que tenham demonstrado bioeficácia antimicrobiana. Íons metálicos preferidos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre, zinco, mercúrio, estanho, ouro, chumbo, ferro, bismuto, cádmio, cromo e tálio ou combinações de quaisquer dois ou mais dos citados anteriormente. Mais preferivelmente, os íons metálicos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre e zinco e combinações de quaisquer dois ou todos os três. As composições bioativas nas quais pelo menos dois e preferivelmente todos os três desses íons preferidos estejam presentes são especialmente benéficas e preferidas. Quando múltiplos íons metálicos antimicrobianos estão presentes, cada um estará presente em uma quantidade molar de 3 a 97 por cento, preferivelmente 9 a 91 por cento, mais preferivelmente 20 a 80 por cento. Em sua modalidade preferida, quando múltiplos íons metálicos estão presentes, eles estarão presentes em uma quantidade igual, em que nenhum íon metálico estará em uma quantidade mais do que 20 vezes, mais preferivelmente no máximo de 10 vezes àquela de qualquer outro íon metálico. Foram encontrados resultados

especialmente bons quando cada íon metálico antimicrobiano estava presente em uma quantidade igual, por peso.

O íon metálico é adicionado à solução ácida ou, como adequado, ao ácido, na forma de um composto, sal ou
5 complexo-fonte que rapidamente libera os íons ou de algum outro modo se dissocia na solução ácida ou quando a fonte e o ácido são dissolvidos em um solvente, especialmente água ou um solvente com base aquosa. Sais e compostos organometálicos exemplares que podem adequadamente servir
10 como as fontes de íons incluem os respectivos óxidos, sulfetos, carbonatos, nitratos, fosfatos, fosfatos diidrogênio, sulfatos, oxalatos, quinolinolatos, tiosulfatos, sulfonatos, ftalatos, hidróxidos, glicolatos, e semelhantes dos metais antimicrobianos, bem como os sais
15 de ácido carboxílico destes, especialmente os carboxilatos simples, tais como os citratos, benzoatos, acetatos, lactatos etc. dos referidos metais antimicrobianos. Outros sais como, por exemplo, os sais de haleto e os sais de haleto substituídos, por exemplo, os haletos,
20 hexafluorantimonatos, tetrafluorboratos e percloratos dos referidos metais antimicrobianos podem ser usados, embora sejam menos desejáveis, já que tendem a ter solubilidade lenta e/ou pobre, especialmente em água. Fontes de íon metálico específicas incluem, mas certamente sem limitação,
25 nitrato de prata, óxido de prata, acetato de prata, citrato de prata, óxido cúprico, hidróxido de cobre, óxido cuproso, oxicloreto de cobre, acetato cúprico, quinolinolato de cobre, citrato de cobre, óxido de zinco, citrato de zinco, e semelhantes.

30 Também se verificou surpreendentemente que certos

complexos inorgânicos também podem servir como a fonte de íon metálico. Especificamente, agentes antimicrobianos do tipo troca iônica e agentes antimicrobianos de dissolução de vidro podem ser usados quando a matriz transportadora desses materiais for solúvel no ácido ou ácido diluído. Por exemplo, verificou-se que zeolitas são rapidamente solúveis em ácido cítrico concentrado. Aqui, a fonte ou as fontes de íon metálico são adicionadas ao ácido com mistura até que as partículas sejam dissolvidas. Contempla-se também que essas fontes de íon metálico podem ser apenas parcialmente dissolvidas, de modo a fornecer uma fonte de íon metálico antimicrobiano por prazo mais longo. Embora essas fontes de íons tendam a se dissolver no ácido diluído, para acelerar e/ou aumentar a dissolução da fonte de íon metálico, é preferível dissolvê-las em uma solução ácida concentrada, preferivelmente uma em uma concentração de cerca de 40% a 80%.

Agentes do tipo troca iônica incluem, sem limitação, aluminossilicatos, zeolitas, hidroxiapatita e fosfatos de zircônio, todos disponíveis comercialmente e/ou totalmente descritos na literatura de patentes. Por exemplo, partículas de hidroxiapatita contendo íon metálico antimicrobiano são descritas, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 5.009.898 e 5.268.174; fosfatos de zircônio contendo íon metálico antimicrobiano são descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. N^{os} 4.025.608, 4.059.679, 5.296.238, 5.441.717 e 5.405.644, bem como no "Journal of Antibacterial and Antifungal Agents", Vol. 22, N^o 10, pp. 595-601, 1994; e aluminossilicatos e zeolitas contendo íon metálico antimicrobiano são descritos, por exemplo, nas

Patentes U.S. Nos 4.911.898, 4.911.899, 4.938.955, 4.938.958, 4.906.464, e 4.775.585, todas as patentes mencionadas anteriormente sendo aqui incorporadas por referência em sua totalidade. Vidros solúveis adequados
5 incluem aqueles descritos, por exemplo, na Patente U.S. N° 5.470.585, que também é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Embora possam ser usadas fontes de íon metálico individuais, também é desejável usar combinações de fontes
10 de íon metálico de modo a fornecer uma mistura de íons metálicos. Em certos casos, uma única fonte pode fornecer múltiplos íons metálicos. Por exemplo, fontes de íon metálico do tipo troca iônica preferidas incluem AgION AJ10D que contém tanto íons de prata quanto de zinco, e
15 AgION AC10D que inclui tanto íons de prata quanto de cobre. Mais preferivelmente, as fontes de íon metálico são os sais e compostos rapidamente solúveis, como mencionado acima e, mais preferivelmente ainda, a combinação destes compostos em que são preparadas soluções que possuem concentrações
20 iguais ou relativamente iguais de cada um dos íons de prata, cobre e zinco. Combinações adequadas incluem combinações de citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, bem como combinações de nitrato de prata, sulfato de cobre e óxido de zinco.

25 A quantidade da fonte de íon metálico antimicrobiano a ser incorporada na solução ácida ou, como adequado, a ser combinada com o ácido é aquela que é suficiente para fornecer uma concentração de cerca de 1 ppm até cerca de 500 ppm, preferivelmente de cerca de 1 ppm até cerca de 300
30 ppm, mais preferivelmente, cerca de 2 ppm até cerca de 100

ppm, mais preferivelmente de cerca de 5 até cerca de 50 ppm de cada íon metálico antimicrobiano, na solução ácida bioativa ou composição ácida bioativa em sua concentração diluída, de uso final. Quando múltiplos íons metálicos e/ou fontes de íon metálico são usados para fornecer as combinações de íons metálicos, a concentração total de íons metálicos nas soluções deve ser de cerca de 2 ppm até cerca de 1.000 ppm, preferivelmente de cerca de 2 ppm até cerca de 500 ppm, mais preferivelmente de cerca de 5 ppm até 300 ppm, mais preferivelmente de cerca de 5 ppm até cerca de 150 ppm, na solução ácida bioativa ou composição ácida bioativa em sua concentração diluída, de uso final. Evidentemente, níveis maiores poderiam ser usados, mas não são necessários para fornecer bioeficácia adequada e, mais importante, esse uso mais elevado entra em conflito com a intenção desejada de minimizar a adição de metal ao ambiente. Dessa forma, de acordo com o referido objetivo, é preferível usar a quantidade mínima possível, ou quase mínima, para a aplicação desejada.

Em aplicações agrícolas e de horticultura, a fitotoxicidade é especialmente preocupante. Dessa forma, de acordo com as aplicações agrícolas e de horticultura dessa invenção, especialmente para aplicação em mudas e plantas, o nível dos metais deve ser menor do que o que causasse fitotoxicidade. Mais preferivelmente, como observado acima, o objetivo é usar um nível de íon metálico tão baixo quanto seja razoavelmente possível, embora continue a fornecer os benefícios desejados, especialmente propriedades fungicidas, protistidas e/ou antimicrobianas. Essa preocupação é especialmente pertinente para aquelas

composições que contêm cobre isoladamente ou em combinação com um ou mais dos outros metais e, mais especialmente, quando o fungicida ou ativo bioativo convencional for um cobre ou material de cobre. A esse respeito, deve-se
5 observar que as limitações mencionadas anteriormente sobre os íons metálicos antimicrobianos referem-se apenas àqueles íons metálicos antimicrobianos fornecidos por uma ou mais fontes de íons metálicos antimicrobianos associadas à solução ácida bioativa ou à composição ácida bioativa, e
10 não ao cobre ou quaisquer outros metais ou íons metálicos antimicrobianos que possam ser fornecidos pela substância agroquímica bioativa convencional usada em combinação com as soluções ácidas bioativas ou composições de ácido bioativo. Na verdade, em função das sinergias encontradas
15 com a presente invenção, o teor total destes metais antimicrobianos, especialmente cobre, é provavelmente menor do que o que seria encontrado apenas com a substância agroquímica bioativa convencional para se obter o mesmo resultado.

20 Opcionalmente, embora preferivelmente, as soluções ácidas bioativas ou as composições de ácido bioativo e, em qualquer caso, as composições agroquímicas bioativas da presente invenção incluem um ou mais tensoativos, especialmente tensoativos hidrossolúveis. Embora tenham
25 sido obtidos bons resultados em soluções ácidas fracas e moderadas do ácido bioativo sem os tensoativos, o uso do tensoativo deve ser e é geralmente preferido com estes ácidos. Além disso, embora certos ácidos fortes e muito fortes, especialmente ácidos minerais, não justifiquem a
30 necessidade de tensoativos, por exemplo, ácido fosfórico, é

especialmente desejável e, em alguns casos, necessário, por exemplo, quando se deseja mais do que bioeficácia de curto prazo, empregar um ou mais tensoativos. Tensoativos especialmente preferidos são aqueles que afetam ou
5 interagem com as paredes ou membranas celulares de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou com sua função. Tensoativos adequados incluem tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfotéricos (por exemplo, zwitteriônicos), especialmente aqueles que são
10 hidrossolúveis ou que mostram hidrossolubilidade relativamente boa. De preferência, os tensoativos são tensoativos aniônicos, não iônicos e/ou anfotéricos como, por exemplo, os sulfonatos, sulfatos, sulfossuccinatos, sarcosinatos, mono e diglicerídeos, óxidos de amina, éter
15 carboxilatos, betaínas, sulfobetaínas, glicinatos e semelhantes. Geralmente, tensoativos catiônicos e aqueles não iônicos que possuem unidades de polialquiléter, especialmente unidades de óxido de polietileno, com graus de polimerização da unidade éter de alquilenos de mais de
20 cerca de 6 não apresentam o mesmo nível de eficácia na geração de sinergia com as composições bioativas que os outros tensoativos. No entanto, estes tensoativos podem ser usados em combinação com tensoativos eficazes, desde que não diminuam materialmente ou reduzam a bioeficácia das
25 composições.

O tensoativo é tipicamente usado em quantidades convencionais, ou seja, será adicionado às soluções ácidas bioativas ou às composições de ácido bioativo em uma quantidade pela qual a concentração do tensoativo no estado
30 diluído de uso final das composições agroquímicas bioativas

é consistente com seu nível de uso em fungicidas tradicionais. De forma geral, o tensoativo estará presente em uma quantidade de cerca de 0,001% até cerca de 3%, preferivelmente de cerca de 0,01% até cerca de 0,5%, por peso com base no peso total da solução ácida bioativa ou da composição ácida bioativa no estado diluído. Embora cargas maiores possam ser usadas, elas não são necessárias para manifestar a sinergia desejada da bioeficácia. Geralmente, quando o tensoativo possui natureza básica ou é um que sofre hidrólise em água para formar uma solução básica, a quantidade deve ser minimizada e/ou a quantidade de ácido aumentada de modo a evitar muita neutralização da solução ácida bioativa.

Tensoativos aniônicos e classes de tensoativos aniônicos exemplares adequadas para uso na prática da presente invenção incluem: álcool sulfatos; álcool éter sulfatos; alquilaril éter sulfatos; alquilaril sulfonatos, tais como alquilbenzeno sulfonatos e alquilnaftaleno sulfonatos e sais destes; alquil sulfonatos; mono- ou difosfato ésteres de alquil alcoóis polialcoxilados ou alquilfenóis; mono- ou dissulfossuccinato ésteres de C_{12} a C_{15} alcanóis ou C_{12} a C_{15} alcanóis polialcoxilados; álcool éter carboxilatos; éter carboxilatos fenólicos; ácido ésteres polibásicos de polioxialquilenos glicóis etoxilados que consistem em oxibutileno ou o resíduo de tetrahydrofurano; sulfoalquilamidas e sais destas como, por exemplo, sal de Na de N-metil-N-oleoiltaurato; polioxialquilenos alquilfenol carboxilatos; produtos da condensação de polioxialquilenos álcool carboxilatos alquil poliglicosídeo/anidrido de alquenil succínico; alquil éster

sulfatos; naftaleno sulfonatos; condensados de naftaleno
 formaldeído; alquil sulfonamidas; poliésteres alifáticos
 sulfonados; sulfato ésteres de estirilfenil alcoxilatos; e
 sulfonato ésteres de estirilfenil alcoxilatos e seus sais
 5 de sódio, potássio, cálcio, magnésio, zinco, amônio,
 alquilamônio, dietanolamônio ou trietanolamônio
 correspondentes; sais de ácido ligninsulfônico como, por
 exemplo, o sal de sódio, potássio, magnésio, cálcio ou
 amônio; poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos e
 10 poliarilfenol polialcoxiéter fosfatos; e alquil fenol
 etoxilatos sulfatados e alquil fenol etoxilatos fosfatados;
 lauril sulfato de sódio; lauret-sulfato de sódio; lauril
 sulfato de amônio; lauret-sulfato de amônio; metil cocoil
 taurato de sódio; lauroil sarcosinato de sódio; cocoil
 15 sarcosinato de sódio; colágeno hidrolisado de potássio de
 coco; lauril sulfato de TEA (trietanolamina); lauret-
 sulfato de TEA (Trietanolamina); lauril ou cocoil
 sarcosina; oleamida sulfossuccinato dissódico; lauret-
 sulfossuccinato dissódico; dioctil sulfossuccinato
 20 dissódico; sal de Na de N-metil-N-oleoiltaurato;
 tristirilfenol sulfato; lignina sulfonato etoxilado; éster
 de nonilfenol fosfato etoxilado; alquilbenzeno sulfonato de
 cálcio; éster de tridecilálcool fosfato etoxilado; dialquil
 sulfossuccinatos; ácidos perflúor (C_6-C_{18})alquil fosfônicos;
 25 ácidos perflúor(C_6-C_{18})alquil-fosfínicos; ésteres de ácidos
 perflúor(C_3-C_{20})alquil carboxílicos; diglucamidas de ácido
 alquenil succínico; alcoxilatos de ácido alquenil
 succínico; dialquil sulfossuccinatos de sódio e
 alquilpoliglicosídeos de ácido alquenil succínico.

30 Tensoativos anfotéricos e catiônicos exemplares

incluem alquilpoliglicosídeos; betaínas; sulfobetaínas; glicinatos; alcanol amidas de ácidos graxos C_8 a C_{18} e polialcoxilatos de amina graxa C_8 a C_{18} ; cloretos de alquildimetilbenzilamônio C_{10} a C_{18} ; ácidos

5 alquildimetilaminoacéticos de coco; fosfato ésteres de polialcoxilatos de amina graxa C_8 a C_{18} ; alquilpoliglicosídeos (APG) passíveis de obtenção a partir uma reação de Fischer catalisada por ácido de amido ou xaropes de glicose com alcoóis graxos, em particular

10 alcoóis C_8 a C_{18} , especialmente os alquilpoliglicosídeos C_8 a C_{10} e C_{12} a C_{14} que possuem um grau de polimerização de 1,3 a 1,6, em particular 1,4 ou 1,5.

Tensoativos não iônicos e classes de tensoativos não iônicos exemplares incluem: poliarilfenol polietoxi éteres;

15 polialquilfenol polietoxi éteres; derivados de poliglicol éter ácidos graxos saturados; derivados de poliglicol éter de ácidos graxos insaturados; derivados de poliglicol éter de alcoóis alifáticos; derivados de poliglicol éter de alcoóis cicloalifáticos; ésteres de ácido graxo de

20 polioxietileno sorbitano; óleos vegetais alcoxilados; dióis acetilênicos alcoxilados; polialcoxilados alquilfenóis; alcoxilatos de ácido graxo; alcoxilatos de sorbitano; ésteres de sorbitol; poliglicosídeos de alquil ou alquenil C_8 a C_{22} ; estirilaril éteres de polialcoxi; óxidos de

25 alquilamina; éteres de copolímero em bloco; glicerídeo graxo polialcoxilado; polialquilenos glicol éteres; poliésteres lineares alifáticos ou aromáticos; organo-silicones; poliaril fenóis; sorbitol éster alcoxilatos; e mono e diésteres de etileno glicol e misturas destes;

30 tristirilfenol etoxilado; álcool graxo etoxilado; lauril

álcool etoxilado; óleo de rícino etoxilado; e nonilfenol etoxilado; alcoóis, aminas ou ácidos alcoxilados, misturas destes, assim como misturas destes com diluentes e veículos sólidos, em particular clatratos destes com uréia. Os

5 alcoóis, aminas ou ácidos alcoxilados são preferivelmente baseados em unidades alcóxi que possuem 2 átomos de carbono sendo, dessa forma, um etoxilato misto, ou 2 e 3 átomos de carbono sendo, dessa forma, um etoxilato/propoxilado misto, e que possuem pelo menos 5 porções alcóxi, adequadamente de

10 5 a 25 porções alcóxi, preferivelmente 5 a 20, em particular 5 a 15, na cadeia alcóxi. As porções alifáticas da amina ou do ácido alcoxilado podem ser de cadeia linear ou ramificada de 9 a 24, preferivelmente 12 a 20, átomos de carbono. A porção álcool dos álcool alcoxilatos é, como

15 regra, derivada de um álcool alifático C_9-C_{18} , que pode ser não ramificado ou ramificado, especialmente mono-ramificado. Alcoóis preferidos são tipicamente 50% por peso de alcoóis de cadeia linear e 50% por peso de alcoóis ramificados.

20 Como observado acima, os tensoativos mencionados anteriormente podem ser usados isoladamente ou em combinação. Além disso, embora nem todos os tensoativos mencionados acima forneçam a sinergia desejada quando usados isoladamente com os metais e ácidos, dependendo da

25 aplicação de uso final para as composições agroquímicas bioativas da presente invenção, eles podem, no entanto, serem usados em combinação com os tensoativos sinérgicos para sua função desejada. Por exemplo, alguns dos tensoativos mencionados anteriormente podem aumentar a

30 dispersão dos ativos no solvente, especialmente a

substância agroquímica bioativa convencional, ou podem aumentar a retirada de umidade do substrato (por exemplo, plantas, sementes, solo) ao qual as composições agroquímicas bioativas da presente invenção são aplicadas.

5 Todos esses materiais tensoativos são bem conhecidos e disponíveis comercialmente. Além disso, aqueles habilitados na técnica, sem experimentação desnecessária, observarão rapidamente quais tensoativos e/ou combinações de tensoativos, além dos tensoativos sinérgicos, podem ser
10 usados para a aplicação de uso final específica. Novamente, é importante que, quando tensoativos adicionais são empregados para outras finalidades, eles não interfiram ou que tenham interferência mínima com a sinergia que resulta dos tensoativos desejados, ou seja, aqueles que exibem
15 sinergia no fornecimento de atividade antimicrobiana, incluindo atividade antibacteriana e/ou antifúngica, quando usados em combinação com o ácido e os íons metálicos. Caso exista qualquer interferência e o outro tensoativo seja necessário ou de algum outro modo desejado para a
20 aplicação, então seu uso deve ser minimizado para produzir o menor impacto adverso possível na sinergia e/ou nos atributos dos componentes ativos das substâncias agroquímicas bioativas da presente invenção, manifestando a propriedade desejada para a qual ele deve ser empregado.
25 Além disso, caso haja preocupações com esta interferência, especialmente se os tensoativos são usados ou devam ser usados em uma quantidade que neutralizará o ácido das composições bioativas de modo a excluí-las da faixa reivindicada, então aqueles tensoativos poderão ainda ser
30 adicionados, mas não até o momento da aplicação. Em

essência, as composições bioativas da presente invenção podem ser empregadas como sistemas de duas ou mais partes a serem misturadas quando aplicados ou quando da preparação das composições diluídas, que devem ser então imediatamente aplicadas. Mais preferivelmente, é melhor evitar o uso destes tensoativos ou daquelas quantidades dos referidos tensoativos que afetarão de forma adversa a bioeficácia das composições reivindicadas.

O componente crítico final das composições bioativas da presente invenção é o componente da substância agroquímica bioativa convencional. Surpreendentemente, verificou-se que essas combinações tipicamente fornecem uma sinergia em relação à bioeficácia do ativo bioativo convencional, permitindo que se use menos para se obter os mesmos resultados, se não melhores. Em particular, quando do uso em combinação com a solução ácida bioativa ou com a composição ácida bioativa como citado nas reivindicações em anexo, constata-se que os níveis previamente ineficazes dos ativos bioativos convencionais, especialmente ativos fungicidas, são agora eficazes. Mais importante, essas combinações muitas vezes permitem que se obtenha o mesmo nível de bioeficácia com taxas de aplicação ou com quantidades do agroquímico ativo bioativo convencional menores do que as convencionais. Por exemplo, verificou-se que a adição da solução ácida bioativa ou, como adequado, da composição ácida bioativa, a certa quantidade de um agente antifúngico convencional manifesta um desempenho antifúngico superior, quando comparado com a mesma quantidade daquele agente antifúngico. Na verdade, quantidades previamente ineficazes de composições

agroquímicas convencionais podem agora se tornar eficazes pela adição da solução ácida bioativa ou das composições de ácido bioativo. Além de reduzir a quantidade de ativos agroquímicos convencionais que é necessária para se obter
5 certo efeito e, concomitantemente, reduzir a quantidade destes ativos que é liberada no ambiente, acredita-se que a combinação também reduza a incidência de e/ou a velocidade com a qual a biorresistência é manifestada em organismos-alvo. Dessa forma, a expectativa de vida comercial desses e
10 de ativos agroquímicos convencionais futuros provavelmente será aumentada e a geração de superbactérias ou cepas resistentes das bactérias, fungos, protistas e semelhantes diminuída ou retardada.

Como observado acima e nos exemplos seguintes, a
15 presente invenção é aplicável a um amplo conjunto de substâncias agroquímicas bioativas convencionais, mais especialmente aos fungicidas. Substâncias agroquímicas bioativas convencionais exemplares, muitas das quais possuem múltiplas aplicações como fungicidas, bactericidas,
20 protisticidas e semelhantes, são aqui reveladas abaixo, alguns dos ingredientes ativos sendo mencionados várias vezes com diferente "nomes comuns" e/ou nomes químicos, incluem: AC 382042, acetoclor, alaclor, aldicarb, anilazina, asulam, atrazina, azoxistrobina, benalaxil,
25 bendiocarb, benfuracarb, benomil, bentiocarb, binapacril, blasticidina S, borax, mistura de Bordeaux, bromacil, bromuconazol, bupirimato, butaclor, butam, cadusafos, cianamida de cálcio, carpropamid, captafol, captan, carbaril, carbendazim, carbofuran, dissulfeto de carbono,
30 tetracloreto de carbono, carbosulfan, carboxina, CDAA,

CDEA, CDEC, CEPC, clor-IPC, cloramben, clorbenztiazon,
 clorbromuron, clordano, clorfluazuron, cloridazon,
 cloropicrina, clorotalonil, clorotoluron, cloroxifenidim (= cloroxuron), clorprofam, clozolinato, acetato de cobre,
 5 acetoarsenito de cobre, arsenato de cobre, carbonato de
 cobre, básico, hidróxido de cobre, naftenato de cobre,
 oleato de cobre, oxicloreto de cobre, 8-quinolinolato de
 cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, sulfato de
 cobre, básico, cromato de cobre zinco, cianazina,
 10 cicloheximida, cimoxanil, cipofuram, ciprodinil, dalapon,
 dazomet, decarbofuran, di-alato (= dialato), diazinon,
 dibrom, 1,2-dibromoetano, diclobenil, 1,2-dicloroetano,
 diclorometano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropeno,
 dieldrin, difenamid, dipterex, diuron, diclofluamid,
 15 diclona, dicloran, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina,
 dietofencarb, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol,
 dimetomorf, dinocap, ditalimfos, ditianon, dodemorf,
 dodina, endossulfan, endrin, epoxiconazol, EPTC,
 etalfluralina, etilan (= etil-DDD), dibrometo de etileno,
 20 dicloreto de etileno, óxido de etileno, brometo de
 etilmercúrio, cloreto de etilmercúrio, fosfato de
 etilmercúrio, edifenfos, etaconazol, etirimol, etridiazol,
 famoxadona, fenapanil, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol,
 fenfuram, fenhexamid, fenciclonil, fenpropidina,
 25 fenpropimorf, fentina, acetato de fentina, hidróxido de
 fentina, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover,
 fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanil,
 flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir,
 fenuron, ferbam, sulfato ferroso, flucloralina, folpel (= folpet),
 30 folpet), formaldeído, fostiazato, furmeciclox, gama-BHC,

gama-cialotrina, gama-HCH, guanoctina (= guazatina), HCH,
 gama-HCH, heptaclor, hexaclor, cianeto de hidrogênio,
 imazalil, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin,
 imazetapir, imazosulfuron, imidacloprid, IPC, iprodiona,
 5 isonoruron, isoprocarb, isoproturon, isouron, IKF-916,
 imazalil, iminoctadina, ipconazol, isoprotiolano,
 iprovalicarb, casugamicina, KH-7281, quitazina P, cresoxim-
 metil, lactofen, lenacil, calda sulfocálcica, lindano,
 linuron, mancobre, mancozeb, maneb, cloreto mercúrico,
 10 Óxido mercúrico, cloreto mercuroso, metalaxil, metalaxil-M,
 metam, metazaclor, metabenzthiazuron, metam, brometo de
 metila, metilclorofórmio, isotiocianato, metil-mercaptos,
 metilmercaptos, benzoato de metilmercúrio, metilmercúrio,
 metiram, metobenzuron, metobromuron, metolaclor, S-
 15 metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzina, mirex,
 molinato, monalida, monolinuron, monuron, MSMA,
 mepanipirim, mepronil, metalaxil, metfuroxam, MON 65500,
 miclobutanil, nabam, naled, anidrido naftálico,
 napropamida, naptalam, neburéia, neburon, nitalina,
 20 norflurazon, noruron, novaluron, neoasozina,
 dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotalisopropil,
 nuarimol, ofurace, orizalina, oxadixil, oxina-cobre, oxina-
 Cu, oxicarboxina, oxicarboxina, penconazol, pencicuron,
 óxido de fenazina, polioxina D, poliram, probenazol,
 25 procloraz, procimidiona, propamocarb, propiconazol,
 propineb, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilon,
 piroxifur, PCNB, PCP, pebulato, pendimetalina,
 fenilmercuriuréia, acetato de fenilmercúrio, cloreto de
 fenilmercúrio, nitrato de fenilmercúrio, salicilato de
 30 fenilmercúrio, forato, fosfocarb, ftaleta, ftalofos,

ftaltrina, picloram, pirimicarb, arsenito de potássio, cianato de potássio, polissulfeto de potássio, tiocianato de potássio, procloraz, procimidona, profluralina, profam, propiconazol, propineb, prosulfalina, pirazon, quinclorac, 5 quinometionato, quinoxifeno, quintozeno, spiroxamina, SSF-126, SSF-129, estreptomicina, estrobilurinas, sevin, siduron, simazina, enxofre, ácido sulfúrico, tebuconazol, terbacil, terraclor, tiabendazol, tiacloprid, tiameturon, tiobencarb, tiocarboxima, tiodan, tiodicarb, tiofanocarb, 10 tiofanato, tiofanato-etil, tiofanato-metil, tiram, tiuram, tiabendazol, TMTD, toxafeno, tri-alato, triadimefon, triadimenol, trialato, tribenuron, hidróxido, triflumuron, trifluralina, tecloftalame, tecnazeno, tetraconazol, tifluzamida, tolclofosmetil, tolilfluanid, triazbutil, 15 triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforine, validamicina A, vinclozolin, vernolato, vinclozolin, zineb, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropeno, XRD-563 e zarilamid. Também,...

- ditiocarbamatos e seus derivados, tais como 20 dimetilditiocarbamato de ferro (III), dimetilditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de zinco, etilenobisditiocarbamato de manganês, etilenodiaminabisditiocarbamato de manganês zinco, dissulfeto de tetrametiltiuram, complexo de amônia de zinco 25 (N,N-etilenobisditiocarbamato), complexo de amônia de zinco (N,N'-propilenobisditiocarbamato), (N,N'-propilenobisditiocarbamato) de zinco, N,N'-polipropilenobis(tiocarbamoil)dissulfeto;

- derivados nitro, tais como crotonato de dinitro(1- 30 metilheptil)fenil, 3,3-dimetilacrilato de 2-sec-butil-4,6-

dinitrofenil, carbonato de 2-sec-butil-4,6-dinitrofenilisopropil, 5-nitro-isoftalato de diisopropil;

- substâncias heterocíclicas, tais como acetato de 2-heptadecil-2-imidazolina, 2,4-dicloro-6-(o-cloroanilino)-s-triazina, ftalimidofosfonotioato de O,O-dietil, 5-amino-1-[bis(dimetilamino) fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona, 2-tio-1,3-ditiolo[4,5-b]quinoxalina, metil 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazolcarbamato, 2-metoxicarbonilaminobenzimidazol, 10 2-(2-furil)benzimidazol, 2-(4-tiazolil)benzimidazol, N-(1,1,2,2-tetracloroetil)tetrahydroftalimida, N-triclorometiltiotetrahydroftalimida, N-triclorometiltioftalimida; N-diclorofluormetiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfodiamida, 5-etóxi-3-triclorometil-1,2,3-15 tiadiazol, 2-tiocianatometiltiobenzotiazol, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenzeno, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, piridina-2-tiol 1-óxido, 8-hidroxiquinolina ou seu sal de cobre, 2,3-diidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina, 2,3-diidro-5-carboxanilido-6-metil-1,4-oxatiina 20 4,4-dióxido, 2-metil-5,6-diidro-4H-piran-3-carboxanilida, 2-metilfuran-3-carboxanilida, 2,5-dimetilfuran-3-carboxanilida, 2,4,5-trimetilfuran-3-carboxanilida, N-ciclohexil-N-metóxi-2,5-dimetilfuran-3-carboxamida, 2-metilbenzanilida, 2-iodobenzanilida, N-formil-N-morfolino-25 2,2,2-tricloroetil acetal, piperazina-1,4-diilbis-1-(2,2,2-tricloroetil)formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1-formilamino-2,2,2-tricloroetano, 2,6-dimetil-N-tridecilmorfolino ou seus sais, 2,6-dimetil-N-ciclododecilmorfolino ou seus sais, N-[3-(p-terc-30 butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetilmorfolino, N-[3-

(p-terc-butilfenil)-2-metilpropil]piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-iletíl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-n-propil-1,3-dioxolan-2-iletíl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N-(2,4,6-triclorofenoxietil)-N'-imidazoliluréia, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorfenil)oxiran-2-ilmetil]-1H-1,2,4-ta-(2-clorofenil)-a-(4-clorofenil)-5-pirimidinametanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidina, bis(p-clorofenil)-3-piridinametanol, 1,2-bis(3-etoxicarbonil-2-tioureido)benzeno, 1,2-bis(3-metoxicarbonil-2-tioureido)benzeno;

15 - estrobilurinas, tais como metil E-metoxiimino-[a-(o-toliloxi)-o-tolil]acetato, metil E-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilato, N-metil-E-metoxiimino-[a-(2-fenoxifenil)]acetamida, N-metil-E-metoxiimino-[a-(2,5-dimetilfenoxi)-o-tolil]acetamida, metil

20 E-2-{2-[(2-trifluormetilpiridyl-6-)oximetil]fenil}-3-metoxiacrilato, metil (E,E)-metoximino-{2-[1-(3-trifluormetilfenil)etilidenoamino-oximetil]fenil}acetato, metil N-(2-{[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil}fenil)-N-metoxicarbamato;

25 - anilinopirimidinas, tais como N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)anilina, N-[4-metil-6-(1-propinil)pirimidin-2-il]anilina, N-[4-metil-6-ciclopropilpirimidin-2-il]anilina;

- fenilpirróis, tais como 4-(2,2-diflúor-1,3-benzodioxol-4-il)pirrol-3-carbonitrila;

30

- cinamamidas como, por exemplo, 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acrilolmorfolino;

- e diversos fungicidas, tais como acetato de dodecilguanidina, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxiciclohexil)-2-hidroxi-etil]glutarimida, hexaclorobenzeno, metil N-(2,6-dimetilfenil)N-(2-furoil)-DL-alaninato, éster metílico de DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(2'-metoxiacetil)alanina, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-aminobutirolactona, éster metílico de DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)alanina, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorofenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-[3,5-diclorofenil-(5-metil-5-metoximetil)-1,3-oxazolidina-2,4-diona, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamoilhidantoína, N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboximida, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonil)-2-metoximino]acetamida, 1-[2-(2,4-diclorofenil)pentil]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-difluór- α -(1H-1,2,4-triazolil-1-metil)benzidril álcool, N-(3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetilfenil)-5-trifluormetil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis(4-fluorfenil)metilsilil)metil)-1H-1,2,4-triazol.

Fungicidas especialmente preferidos incluem, em particular, aqueles baseados em estrobilurina e seus derivados, além de miclobutanil e mancozeb. Quando usados em combinação com as composições bioativas da presente invenção, é muitas vezes observado um resultado sinérgico, em que a eficácia é encontrada onde não existia previamente e/ou eficácia superior é encontrada no mesmo e, de preferência, taxas menores de aplicação.

As composições agroquímicas bioativas de acordo com a presente invenção podem ser usadas isoladamente ou,

preferivelmente e, portanto, vantajosamente, elas são usadas em combinação com (tipicamente como uma mistura) um ou mais outros componentes ou aditivos compatíveis típicos de tratamentos e composições agroquímicas incluindo, por exemplo, enchimentos ou diluentes sólidos ou líquidos, adjuvantes, tensoativos ou equivalentes, que sejam adequados ao uso desejado e que sejam aceitáveis para uso, de uma perspectiva ambiental, da saúde e segurança, bem como reguladora, na aplicação de uso final desejada em particular. Isso é especialmente verdadeiro para aquelas aplicações nas quais as composições bioativas devem ser usadas na agricultura: seja como um tratamento do solo, sementes ou plantas ou no tratamento de produtos alimentícios, antes ou depois da colheita. Além disso, as formulações também podem conter ingredientes de outros tipos, tais como colóides protetores, adjuvantes, aglutinantes, protetores de chuva, espessantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetração, óleos para pulverização, estabilizantes, agentes anticongelamento, agentes antiespuma, agentes formadores de espuma, inibidores da corrosão, corantes, ou semelhantes, além de outros ingredientes ativos conhecidos que possuem propriedades pesticidas (em particular propriedades fungicidas, inseticidas, acaricidas ou nematocidas) ou, no caso de aplicações agrícolas no campo, que possuem propriedades reguladoras do crescimento de plantas.

A natureza e a quantidade dos aditivos a serem empregados nas composições agroquímicas bioativas da presente invenção dependem, em parte, da aplicação de uso final e da forma na qual a composição deve assumir.

Especificamente, as composições bioativas da presente invenção podem estar na forma de e/ou fabricadas em, por exemplo, concentrados de emulsão, soluções, emulsões óleo em água, pós umidificáveis, pós solúveis, concentrados de 5 suspensão, poeiras, grânulos, grânulos dispersíveis em água, micro-cápsulas, géis, comprimidos e outros tipos de formulação por procedimentos bem estabelecidos. O procedimento específico tipicamente inclui mistura e/ou trituração intensa das composições bioativas com as outras 10 substâncias. A forma de aplicação como, por exemplo, pulverização, atomização, dispersão, borrifação, derramamento e semelhantes, pode ser escolhida com base nas composições a serem aplicadas, nos objetivos desejados e nas circunstâncias presentes.

15 Embora a definição típica de "enchimento" seja um material adicionado com o objetivo primário de adicionar volume, no presente pedido, "enchimentos" tipicamente possuem função e utilidade, e geralmente referem-se aos componentes orgânicos ou inorgânicos, naturais ou 20 sintéticos, com os quais os componentes ativos são combinados para facilitar sua aplicação, por exemplo, em plantas, sementes ou no solo, por exemplo, como um veículo. Esses enchimentos são geralmente inertes e devem ser aceitáveis para a aplicação desejada, especialmente para 25 usos agrônômicos, em particular para o tratamento de plantas.

O enchimento pode ser sólido, por exemplo, argilas, silicatos naturais ou sintéticos, sílica, resinas, ceras, fertilizantes sólidos (por exemplo, sais de amônio), 30 minerais de solo natural, tais como caulins, argilas,

talco, cal, carbonato de cálcio, quartzo, atapulgita, montmorilonita, bentonita ou terras diatomáceas ou minerais sintéticos, tais como sílica, alumina ou silicatos, em particular silicatos de alumínio ou magnésio. Os

5 enchimentos sólidos que são adequados para grânulos são os seguintes: pedras naturais, moídas ou quebradas, tais como calcitas, mármore, pedra-pomes, sepiolita ou dolomita; grânulos sintéticos de farinhas inorgânicas ou orgânicas; grânulos de material orgânico como, por exemplo, serragem,

10 casca de coco, espiga ou envelope de milho ou caule de tabaco; *kieselguhr*, fosfato tricálcico, cortiça em pó ou negro de fumo adsorvente; polímeros hidrossolúveis, resinas, ceras; ou fertilizantes sólidos. Estas composições podem, se assim desejado, conter um ou mais agentes

15 compatíveis como, por exemplo, agentes umidificantes, agentes dispersantes, emulsificantes ou corantes que, quando são sólidos, também podem atuar como diluentes. Quando os aditivos forem alcalinos e, portanto, provavelmente alterarem o pH das composições, por exemplo,

20 talco, cal, carbonato de cálcio, e mármore, a quantidade pelo qual serão adicionados não deve fazer com que o pH exceda as faixas reivindicadas, ou mais ácido deverá ser adicionado para manter o pH desejado. De preferência, todos esses materiais devem ser evitados.

25 Os enchimentos também podem ser líquidos, por exemplo: água, alcoóis, em particular butanol ou glicol, além de éteres ou ésteres destes, em particular, metil glicol acetato; cetonas, em particular acetona, ciclohexanona, metil etil cetona, metil isobutil cetona ou isoforona;

30 frações de petróleo como, por exemplo, hidrocarbonetos

parafínicos ou aromáticos, em particular xilenos ou alquilnaftalenos; óleos minerais ou de plantas; cloro-hidrocarbonetos alifáticos, em particular tricloroetano ou cloreto de metileno; cloro-hidrocarbonetos aromáticos, em particular clorobenzenos; solventes hidrossolúveis ou altamente polares, tais como dimetilformamida, sulfóxido de dimetila, N,N-dimetilacetamida ou N-metilpirrolidona; N-octilpirrolidona, gases liquefeitos; ou semelhantes, sejam eles tomados separadamente ou como uma mistura.

10 Como mencionado acima, dependendo da aplicação de uso final, as composições ou formulações agroquímicas bioativas da invenção conterão um ou mais tensoativos adicionais (além dos tensoativos que são opcionalmente parte da solução ácida bioativa ou da composição ácida bioativa)

15 como emulsificantes, agentes dispersantes, agentes umidificantes e semelhantes. Esses tensoativos adicionais podem ser tensoativos catiônicos, aniônicos, não iônicos ou anfotéricos ou misturas desses tensoativos. Entre aqueles tensoativos que são usados, por exemplo, estão sais de

20 ácido poliacrílico, sais de ácido lignossulfônico, sais de ácido fenol-sulfônico ou naftalenossulfônico, policondensados de óxido de etileno com alcoóis graxos ou ácidos graxos ou ésteres graxos ou aminas graxas, fenóis substituídas (em particular alquilfenóis ou arilfenóis),

25 sais de éster de ácido sulfossuccínico, derivados de taurina (em particular alquil tauratos), ésteres fosfóricos de alcoóis ou de policondensados de óxido de etileno com fenóis, ésteres de ácido graxo com polióis, ou sulfato, derivados funcionais de sulfonato ou fosfato dos compostos

30 citados anteriormente, além daqueles tensoativos descritos

acima em relação ao tensoativo sinérgico para a composição bioativa. Aqui, no entanto, os tensoativos estão geralmente presentes em concentrações bem maiores em relação àquela necessária para mostrar sinergia com relação à combinação de ácido/metálico. A presença de pelo menos um tensoativo adicional é geralmente essencial quando os materiais ativos e/ou o enchimento inerte são insolúveis ou apenas pouco solúveis em água e quando o enchimento para a referida composição a ser aplicada é água. Para aplicações foliares, a escolha de tensoativos é muitas vezes crucial para a obtenção de boa biodisponibilidade dos materiais ativos; dessa forma, uma combinação de um tensoativo de natureza hidrofílica (HLB > 10) e um tensoativo de natureza lipofílica (HLB < 5) será preferivelmente usada.

Em aplicações agrícolas, bem como em aplicações nas quais é desejado afixar a composição bioativa a uma superfície, as composições tipicamente terão um aglutinante, protetor de chuva, ou outros componentes do tipo adesivo. Aglutinantes adequados são conhecidos na técnica e incluem, por exemplo, polímeros formadores de película hidrossolúveis e dispersíveis em água. Polímeros adequados possuem um peso molecular médio de pelo menos cerca de 1.000 até cerca de 100.000; mais especificamente, pelo menos cerca de 5.000, até cerca de 100.000. As composições aquosas geralmente contêm de cerca de 0,5% até cerca de 10%, preferivelmente de cerca de 1,0% até cerca de 5%, por peso da composição do aglutinante, polímero formador de película e semelhantes. Polímeros formadores de película adequados incluem, sem limitação, a) óxido de copolímeros aleatórios e em bloco de alquilenos como, por

exemplo, copolímeros em bloco de óxido de etileno-óxido de propileno (copolímeros em bloco de EO/PO), incluindo copolímeros em bloco tanto de EO-PO-EO quanto de PO-EO-PO; copolímeros aleatórios e em bloco de óxido de etileno-óxido de butileno, adutos de copolímeros aleatórios e em bloco de C₂-C₆ alquil de óxido de etileno-óxido de propileno, adutos de C₂-C₆ alquil de copolímeros aleatórios e em bloco de óxido de etileno-óxido de butileno; b) monoalquiléteres de polioxietileno-polioxipropileno como, por exemplo, metil éter, etil éter, propil éter, butil éter ou misturas destes; c) copolímeros de vinilacetato/vinilpirrolidona, d) copolímeros alquilados de vinilpirrolidona, e) polivinilpirrolidona, e f) polialquilenoglicol, incluindo os polipropileno glicóis e polietileno glicóis. Exemplos específicos de polímeros adequados incluem Plurônico P103 (BASF) (copolímero em bloco de EO-PO-EO), Plurônico P65 (BASF) (copolímero em bloco de EO-PO-EO), Plurônico P108 (BASF) (copolímero em bloco de EO-PO-EO), Vinamul 18160 (National Starch) (polivinilacetato), Agrimer 30 (ISP) (polivinilpirrolidona), Agrimer VA7w (ISP) (copolímero de acetato de vinila/vinilpirrolidona), Agrimer AL 10 (ISP) (copolímero alquilado de vinilpirrolidona), PEG 400 (Uniqema) (polietileno glicol), Plurônico R 25R2 (BASF) (copolímero em bloco de PO-EO-PO), Plurônico R 31R1 (BASF) (copolímero em bloco de PO-EO-PO) e Witconol NS 500LQ (Witco) (copolímero de butanol PO-EO).

Adesivos adicionais e materiais do tipo adesivo que podem ser usados incluem carboximetilcelulose, ou polímeros naturais ou sintéticos na forma de pós, grânulos ou matrizes, tais como goma arábica, látex,

polivinilpirrolidona, álcool polivinílico ou polivinil acetato, fosfolipídeos naturais, tais como, cefalinas ou lecitinas, ou fosfolipídeos sintéticos podem ser usados nas formulações.

5 Também pode ser desejável espessar as composições e formulações bioativas, especialmente quando há preocupações de que a composição irá rapidamente escorrer ou ser drenada do substrato ao qual é aplicada. Espessantes adequados incluem polímeros hidrossolúveis que exibem propriedades
10 pseudoplásticas e/ou tixotrópicas em um meio aquoso como, por exemplo, goma arábica, goma karaya, goma tragacanto, goma guár, goma de alfarroba, goma xantana, carragenana, sal de alginato, caseína, dextrana, pectina, ágar, amido de 2-hidroxietil, amido de 2-aminoetil, 2-hidroxietil
15 celulose, metil celulose, sal de carboximetil celulose, sal de sulfato de celulose, poliacrilamida, sais metálicos alcalinos dos copolímeros de anidrido maléico, sais metálicos alcalinos de poli(met)acrilato, e semelhantes. Como espessantes adequados, incluindo tixotropos, também
20 podem ser mencionados argila do tipo atapulgita, sílica, sílica fumê, carragenana, croscarmelose sódica, furcellerana, glicerol, hidroxipropil metilcelulose, poliestireno, copolímero em bloco de vinilpirrolidona/estireno, hidroxipropil celulose,
25 hidroxipropil goma guár, e carboximetilcelulose sódica. Goma xantana é preferida.

No caso de composições agroquímicas bioativas que são congeladas ou que podem ser submetidas ao congelamento durante armazenamento ou uso, especialmente concentrados e
30 soluções aquosas e de base aquosa, é desejável adicionar

aditivos anticongelamento. Exemplos específicos de agentes anticongelamento adequados incluem etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 1,4-pentanodiol, 3-metil-
5 1,5-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanediol, trimetilol propano, manitol, sorbitol, glicerol, pentaeritritol, 1,4-ciclohexanodimetanol, xilenol, bisfenóis como, por exemplo, bisfenol A ou semelhantes. Além disso, éter alcoóis, tais como dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno
10 glicol, polioxietileno ou polioxipropileno glicóis de peso molecular até cerca de 4.000, dietileno glicol monometiléter, dietileno glicol monoetiléter, trietileno glicol monometiléter, butoxietanol, butileno glicol monobutiléter, dipentaeritritol, tripentaeritritol,
15 tetrapentaeritritol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, hexaglicerol, heptaglicerol, octaglicerol e semelhantes. Como um subconjunto particular de materiais anticongelamento adequados podem ser mencionados etileno glicol, propileno glicol e glicerina.

20 É possível usar corantes como, por exemplo, pigmentos inorgânicos tais como: óxidos de ferro, óxidos de titânio, azul da Prússia; corantes orgânicos, tais como aqueles do tipo alizarina, azo ou metal ftalocianina; ou de microelementos como, por exemplo, sais de ferro, manganês,
25 boro, cobre, cobalto, molibdênio ou zinco. O uso destes corantes permite que sejam determinadas quais áreas e substratos, incluindo plantas, foram tratados com a composição bioativa. Essa marcação é especialmente importante para diversas aplicações e razões. Por exemplo,
30 o uso de corantes em tratamentos de sementes permitirá uma

rápida determinação visual de quais sementes foram e não foram tratadas. Similarmente, em aplicações desinfetantes, por exemplo, em laboratórios de biotecnologia, laboratórios de microbiologia, em instalações de fabricação e
5 processamento de alimentos e/ou farmacêuticas e semelhantes, o uso do corante irá permitir que se realize a operação de limpeza para assegurar que todas as superfícies sejam tratadas. Aqui, por exemplo, o material poderia ser aplicado e deixado em repouso por um breve período, antes
10 de ser retirado para deixar a superfície limpa. Além disso, em aplicações aéreas, de gotejamento ou pulverização, ele permite que o piloto ou motorista do veículo de aplicação veja quais áreas já foram tratadas.

Embora nem todos os aditivos e adjuvantes tenham sido
15 descritos acima, aqueles habilitados na técnica, particularmente na técnica pertinente à aplicação de uso final específica prevista, certamente observarão que outros ingredientes, aditivos e semelhantes poderiam ou deveriam ser usados para sua aplicação. A quantidade pela qual cada
20 aditivo deve ser incorporado nas composições dependerá, mais uma vez, da aplicação de uso final e do método de aplicação e do ambiente no qual ele deve ser empregado. Geralmente, no entanto, a seleção e a quantidade são aquelas que são convencionais para estes aditivos nestas
25 aplicações. No entanto, com a seleção de quaisquer aditivos, é importante assegurar que eles não irão interferir com a bioatividade das composições da presente invenção, ou que qualquer interferência será minimizada de modo a permitir que se obtenham as principais vantagens das
30 composições bioativas da presente invenção. Aqueles

habilitados na técnica, com base nos ensinamentos aqui apresentados e nos exemplos seguintes, observarão onde se deve prestar atenção e, em qualquer caso, isso pode ser solucionado pela aplicação de avaliações simples.

5 Como observado acima, é importante evitar o uso de ativos agroquímicos bioativos convencionais, bem como quaisquer outros aditivos e componentes, incluindo aqueles dos tipos mencionados acima, que interfiram ou afetem de forma adversa a bioeficácia das composições de acordo com a
10 presente invenção. Mais especialmente, é importante evitar o uso daqueles ativos agroquímicos e de outros aditivos ou compostos que sabidamente ou que provavelmente irão seqüestrar, se ligar ou formar complexos de forma irreversível ou fortemente com os íons metálicos
15 antimicrobianos em solução. Portanto, sem se prender a uma teoria, acredita-se que a retenção da carga de íon metálico antimicrobiano seja importante para a manutenção da bioeficácia. Por exemplo, especialmente com relação aos íons de cobre, é melhor evitar o uso de sais de amônio
20 como, por exemplo, sulfato de amônio, cloreto de amônio, citrato de amônio, fosfato de amônio. Na medida em que qualquer um desses materiais esteja presente ou deva ser usado, seu uso ou, mais precisamente, a quantidade deste, deve ser minimizada e/ou a concentração de íon metálico
25 aumentada para se sobrepor à perda de íons livres em compostos em solução.

As composições da presente invenção podem ser feitas por qualquer método conhecido para a formulação de composições agroquímicas, especialmente composições do tipo
30 antimicrobiana e antifúngica. De forma geral, seja na

produção de um concentrado ou da aplicação das composições agroquímicas bioativas prontas da presente invenção, seja na produção de um sistema líquido ou de um sistema sólido, a solução ácida bioativa ou, se aplicável, a composição

5 ácida bioativa sólida é preparada antes da adição do ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional.

A solução ácida bioativa pode ser preparada de diversas formas convencionais. Por exemplo, cada componente pode ser dissolvido no solvente adequado, mais notavelmente

10 água ou um solvente com base aquosa, e as soluções combinadas nas proporções apropriadas. Em algum grau, a seqüência da adição e se um pré-concentrado do ácido no solvente é formado dependem da solubilidade dos próprios sólidos. De preferência, o ácido é inicialmente dissolvido

15 no solvente adequado até a concentração desejada. Quando se deseja formar um concentrado, a quantidade de ácido a ser dissolvida no solvente deve ser tal que a concentração do ácido seja pelo menos 40 por cento e, preferivelmente, de 40 a 80 por cento. A fonte ou as fontes de íon metálico

20 antimicrobiano são então dissolvidas na solução acídica concentrada. Esse método também pode ser usado na preparação de uma composição agroquímica bioativa não concentrada em que a taxa na qual a fonte ou as fontes de íon metálico antimicrobiano se dissolvem aumenta com uma

25 maior concentração de ácido. Por exemplo, como mencionado acima, quando a fonte de íon metálico é um agente do tipo troca iônica contendo íon metálico antimicrobiano, especialmente aqueles cujo núcleo é uma zeolita, verificou-se que o uso de ácidos concentrados dissolve rapidamente a

30 zeolita. Posteriormente, a solução concentrada é

simplesmente diluída até a concentração desejada após os sólidos serem dissolvidos. Quando há dificuldade na dissolução da fonte ou das fontes de metal antimicrobiano na solução ácida concentrada ou diluída, ou a taxa é indesejavelmente baixa, a fonte ou as fontes de íon metálico antimicrobiano podem primeiro ser dissolvidas em água ou em outro solvente de base aquosa adequado e combinadas com a solução ácida formada. Aqui, a solução ácida é preferivelmente de uma concentração maior do que desejada na solução ácida bioativa, de forma a compensar a diluição que ocorre com a adição da fonte ou das fontes de íon metálico antimicrobiano dissolvidas. Similarmente, seja na preparação de concentrados ou de formulações de uso final, pode ser desejável fazer soluções de estoque individuais de cada um dos componentes da solução ácida bioativa, e estas soluções de estoque serem então combinadas nas proporções apropriadas. Novamente, a concentração de cada solução de estoque seria adaptada para compensar a diluição com a sua combinação. Obviamente, para a formação de concentrados, as soluções de estoque terão tipicamente uma concentração maior do que seria necessário de outro modo caso se utilizassem as soluções de estoque para a preparação da formulação diluída de uso final.

Em cada um dos casos citados anteriormente, o solvente/soluções podem ser aquecidos e são preferivelmente agitados para acelerar a dissolução dos sólidos no sistema líquido. Além disso, enquanto a dissolução da fonte ou das fontes de íon metálico antimicrobiano talvez seja o método mais simples e com a melhor relação custo-benefício na preparação das soluções ácidas bioativas, essas soluções

ácidas bioativas também podem ser preparadas, por exemplo, por geração eletrolítica do íon metálico em soluções ácidas, como observado em Arata e cols. (U.S. 6.197.814, U.S. 2003/0198689 A1, U.S. 2003/0178374 A1, U.S. 2005/0245605 A1 e U.S. 2006/0115440 A1, todos sendo aqui incorporados por referência em sua totalidade) ou por temperatura e pressão elevadas, como observado em Cummins e cols. (U.S. 7.192.618, aqui incorporado por referência).

Os tensoativos podem ser adicionados à solução ácida bioativa ou ao concentrado, ou podem ser adicionados concomitantemente ou subsequente à combinação da solução ácida bioativa com a composição agroquímica bioativa convencional.

Quando se deseja fazer um concentrado da solução ácida bioativa líquida, pode-se preparar a solução altamente concentrada, como discutido acima, ou pode-se fazer uma forma um pouco diluída que é então posteriormente concentrada ao se permitir que um pouco do solvente evapore. Isso é particularmente benéfico quando a fonte ou as fontes de íon metálico antimicrobiano e/ou os tensoativos e/ou outros constituintes não são solúveis e/ou ou não são suficientemente e/ou rapidamente dissolvidos na solução ácida.

Dependendo da forma final da composição agroquímica bioativa da invenção, da mesma forma pode ser desejável preparar um concentrado da composição ácida bioativa sólida. Esses concentrados da composição ácida bioativa sólida também podem ser feitas de várias formas. Por exemplo, o ácido, a fonte ou as fontes de íon metálico antimicrobiano e, se presente, o tensoativo podem ser

misturados a seco. A mistura a seco ainda é possível, até mesmo se o tensoativo ou um dos tensoativos for um líquido, na medida em que a quantidade empregada é muito baixa e será adsorvida ou absorvida pelos materiais secos. Os

5 materiais misturados a seco podem ser empregados dessa forma ou são preferivelmente comprimidos para formarem grânulos. Alternativamente, o concentrado da composição ácida bioativa sólida pode ser formado preparando-se inicialmente o concentrado de solução ácida bioativa

10 mencionado acima, usando um solvente volátil, por exemplo, água ou um solvente com base aquosa, e depois deixando-se o solvente evaporar para deixar o material sólido. Se necessário, o material sólido é então triturado ou moído para formar pequenas partículas, pós ou grânulos da

15 composição ácida bioativa sólida.

O concentrado da composição ácida bioativa sólida pode ser usado para formar a solução ácida bioativa ou a composição ácida bioativa para ser combinada com a substância agroquímica bioativa convencional. Na primeira,

20 o concentrado sólido é dissolvido em um solvente adequado, notavelmente água ou um solvente com base aquosa. As composições ácidas bioativas sólidas podem ser preparadas por mistura a seco do ácido, da fonte ou das fontes de íon metálico antimicrobiano e do tensoativo com um material de

25 enchimento sólido, ou o concentrado da composição ácida bioativa sólida mencionado anteriormente pode ser deixado ou diluído com materiais de enchimento sólidos. Alternativamente, e preferivelmente, a composição ácida bioativa sólida é preparada por tratamento de um material

30 de enchimento com uma solução ácida bioativa. Aqui, a

solução ácida bioativa líquida é aplicada ou combinada com o material de enchimento, que está preferivelmente em forma de partículas, e é adsorvida e/ou absorvida pelas partículas do enchimento. Por exemplo, uma névoa da solução

5 ácida bioativa pode ser pulverizada ou um jato constante ou intermitente da solução ácida bioativa pode ser derramado sobre as partículas à medida que elas são turbilhonadas, agitadas etc.

Considerando os altos custos de transporte e a

10 facilidade de diluição, é mais preferível e com uma melhor relação custo-benefício preparar concentrados, especialmente concentrados líquidos, das composições agroquímicas bioativas da invenção, os quais são então diluídos ou utilizados no momento da aplicação.

15 Concentrados líquidos são preparados por dissolução da substância agroquímica bioativa convencional na solução ácida bioativa concentrada. Alternativamente, quando a substância agroquímica bioativa convencional for solúvel ou miscível no mesmo solvente que o que foi usado para a

20 solução ácida bioativa ou em um solvente com ela miscível, ela primeiro será dissolvida naquele solvente e depois aquela solução será combinada com a solução ácida bioativa concentrada. Quando a substância agroquímica bioativa convencional não for solúvel ou miscível na solução ácida

25 bioativa, no solvente da solução ácida bioativa, em um solvente miscível com a solução ácida bioativa, ela será dissolvida em um solvente adequado e depois combinada com a solução ácida bioativa para formar uma suspensão ou emulsão. Esses concentrados agroquímicos bioativos líquidos

30 são então diluídos ou utilizados com um solvente adequado,

especialmente água ou um solvente com base aquosa, até a concentração desejada para aplicação.

Alternativamente, os concentrados agroquímicos bioativos da invenção podem ser preparados na forma de uma partícula dispersível. Aqui, os componentes do concentrado ácido sólido e do agroquímico ativo bioativo convencional, como o ativo puro ou em um concentrado formulado, são todos misturados a seco em conjunto ou, de preferência, uma mistura seca do concentrado da composição ácida bioativa sólida, preferivelmente em forma granular, é misturada a seco com um concentrado sólido, preferivelmente em forma granular ou em pó, do agroquímico ativo bioativo convencional como o ativo puro ou em um concentrado formulado.

As composições agroquímicas bioativas sólidas da presente invenção podem ser preparadas de diversas formas, incluindo a diluição, com um material de enchimento ou um diluente sólido, de um concentrado agroquímico bioativo sólido ou da combinação de uma composição ácida bioativa, um diluente ou enchimento sólido e um agroquímico ativo bioativo convencional ou ativo formulado sólido em sua concentração de uso final. Alternativamente, a composição agroquímica bioativa sólida pode ser preparada por tratamento de um material de enchimento absorvente e/ou adsorvente com uma solução ácida bioativa e combinação daquele com um agroquímico ativo bioativo convencional ou um ativo formulado sólido, ou por tratamento de um agroquímico ativo bioativo convencional absorvente e/ou adsorvente ou um ativo formulado em forma de partícula com uma solução ácida bioativa. Essa modalidade possui a

vantagem adicional de que a quantidade ou a concentração de solução ácida líquida aplicada no veículo adsorvente ou absorvente ou no agroquímico ativo bioativo convencional para o ativo formulado pode ser maior do que a que seria aplicada no estado diluído, de modo a fornecer bioeficácia por prazo mais longo. Em essência, o veículo ou ativo convencional tratado serve como um reservatório dos componentes bioativos da solução ácida líquida.

As composições agroquímicas bioativas da presente invenção possuem diversas aplicações agrícolas e de horticultura incluindo como fungicidas, bactericidas e/ou protisticidas de plantas, estramenopila e fungos-like, e podem ser aplicadas às sementes, solos, plantas, árvores, e semelhantes. Essas composições são especialmente promissoras como fungicidas, bactericidas e protisticidas de plantas, estramenopila e fungos-like em função de sua forte bioeficácia única e surpreendente em níveis extremamente baixos de metais antimicrobianos. Por exemplo, o uso desses materiais permite taxas eficazes de aplicações nas quais, por exemplo, a quantidade de cobre a ser aplicada é da ordem de gramas por acre, e não quilogramas, como é necessário com fungicidas de cobre e baseados em cobre convencionais.

Além da bioeficácia acentuada nestes níveis baixos de íon metálico antimicrobiano, outro atributo das composições agroquímicas bioativas da invenção é que elas têm pouca ou nenhuma fitotoxicidade. Isso é especialmente importante, na medida em que um material bioeficaz que danifique gravemente ou mate a planta concomitante à morte do organismo-alvo é de pouco uso, a menos que não haja

preocupações com a perda de uma safra e que se esteja interessado no controle do organismo-alvo antes que ele fique fora de controle. Outro fator importante e benéfico associado às composições da invenção é o fato de que elas não induzem e não têm probabilidade de induzir ou de estarem associadas a qualquer resistência nos organismos-alvo. Isso contrasta acentuadamente com o uso de substâncias agroquímicas bioativas orgânicas, especialmente fungicidas e antibióticos, para as quais estudos e a prática comercial real demonstraram uma tendência marcante e crescente de resistência entre os organismos visados, até mesmo após poucos anos ou menos após seu primeiro uso. O desenvolvimento destes microorganismos resistentes à substância agroquímica bioativa, embora atualmente danoso, poderia levar a resultados catastróficos se não verificado.

Tipicamente, a taxa de aplicação das composições agroquímicas bioativas da presente invenção é tal que a quantidade total de íons metálicos antimicrobianos (como metal) originada da fonte ou das fontes de íon metálico antimicrobiano dissolvidas aplicada por acre será de cerca de 200 gramas ou menos, preferivelmente 100 gramas ou menos, mais preferivelmente 50 gramas ou menos, mais preferivelmente 20 gramas ou menos. Evidentemente, a taxa de aplicação específica e, dessa forma, a quantidade total aplicada por acre, irá variar de organismo-alvo para organismo-alvo, de uma forma para outra e de um método de aplicação para outro. Na verdade, taxas adequadas podem ser tais que o íon metálico total (como metal) pode ser da ordem de 5 gramas por acre, até mesmo da ordem de frações de um grama por acre, talvez tão baixas quanto 0,5 grama

por acre ou até mesmo 0,05 grama por acre. Embora cargas maiores, maiores do que 200 gramas por acre, possam fornecer bioeficácia maior ou mais rápida, o equilíbrio entre preocupações ambientais, para a saúde e de segurança aumentadas geralmente não justifica ou tipicamente não é justificada pelo aumento, muitas vezes nominal, da bioeficácia.

As composições agroquímicas bioativas da presente invenção podem ser aplicadas a qualquer entre diversos cultivos agrícolas, incluindo de horticultura, incluindo plantas ornamentais, arbustos e árvores; plantas de floração; árvores frutíferas, cultivos de vegetais; cultivos de rações; gramas ornamentais e turfa; etc. Cultivos exemplares que são de particular interesse em função de seu impacto significativo do ponto de vista econômico e como fonte de alimentos incluem grãos de soja, tomates, batatas, maçãs, amendoins, uvas, amêndoas, beterrabas e cítricos. Doenças e microorganismos a serem visados pelas composições agroquímicas bioativas da presente invenção incluem, sem limitação, cancro cítrico; ferrugem da soja; ferrugens da folha, caule e listra; queima das folhas; manchas de *Alternaria*; *late blights*; queima bacteriana; mancha foliar; oídio; cancro bacteriano; apodrecimento precoce; mancha foliar por *Alternaria*; queima das folhas por *Alternaria*; mancha foliar por *Fabrea*; apodrecimento bacteriano; doença de Pierce; *Karnal bunt*; *greening* dos cítricos; verrugose da batata; *Agrobacterium tumefaciens*; *Clavibacter michiganensis*; *Pseudomonas syrinhea*; fusário; *Phytophthora infestans*; *Alternaria solani*; *Erwinia amilovora*; *Botrytis cinerea*; *Xanthomonas*

vesicatoria; e semelhantes. Uma listagem mais abrangente de patógenos específicos e dos cultivos que eles atacam é apresentada em Tate - U.S. 2005/0079227 A1, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência. Tipicamente, a seleção da
5 composição agroquímica bioativa específica a ser empregada para certo microorganismo-alvo dependerá do agroquímico ativo bioativo convencional empregado na composição.

Essas composições podem ser aplicadas por qualquer forma convencional, pulverização, borrifação, disseminação
10 etc. Tipicamente, qualquer formulação em particular será aplicada na forma consistente para o componente da substância agroquímica bioativa convencional específico para o cultivo e organismo-alvo. Além disso, antecipa-se que a solução ou composição ácida bioativa e o componente
15 da substância agroquímica bioativa convencional podem ser aplicados concomitante ou seqüencialmente (basicamente como um sistema de duas partes), geralmente entre poucas horas entre as aplicações, preferivelmente entre uma ou duas horas entre elas, particularmente quando há preocupações de
20 que o agroquímico ativo convencional ou um ou mais componentes do ativo formulado possa interferir com o desempenho da solução ou da composição ácida bioativa, por exemplo, de seqüestrar ou se ligar de forma adversa aos íons metálicos antimicrobianos. Aqui, a solução ou a
25 composição ácida bioativa será aplicada primeiro e o ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional a seguir. Sem se prender a uma teoria, acredita-se que a aplicação seqüencial permite que o primeiro componente bioativo aplicado torne o organismo-alvo mais suscetível ao
30 segundo. Isso é particularmente verdade quando o primeiro

componente bioativo aplicado é a solução ou a composição ácida bioativa. Tipicamente, no entanto, especialmente por conveniência e economia de custos, as composições agroquímicas da presente invenção serão aplicadas como uma
5 única composição.

Diferentemente dos desinfetantes, em que a bioeficácia é medida em termos de *log* de morte, particularmente dentro de um período de tempo especificado, a bioeficácia das composições agroquímicas bioativas da presente invenção é
10 representada ou evidenciada por um aumento dos rendimentos ou por uma redução na perda da safra. Até mesmo um aumento de 10% no rendimento pode ter um impacto econômico significativo. Em essência, até mesmo uma redução aparentemente pequena no organismo-alvo ou uma inibição
15 modesta do crescimento ou proliferação do organismo-alvo pode manifestar uma bioeficácia aceitável. Além disso, a duração desse efeito não precisa ser de longo prazo, por exemplo, a eficácia por alguns dias pode ser suficiente. Geralmente, e preferivelmente, é desejável observar uma
20 redução significativa, de 25% ou mais, preferivelmente de 50% ou mais, no crescimento ou na proliferação do organismo-alvo ao longo de dois ou, mais preferivelmente, quatro ou mais dias. Mais preferivelmente, é desejável observar uma redução de 85% ou mais, mais preferivelmente
25 uma redução de 95% ou mais, no crescimento ou na proliferação do organismo-alvo ao longo de dois ou mais, mais preferivelmente quatro ou mais dias. Novamente, no entanto, de uma perspectiva comercial, o resultado desejado é um aumento, pelo menos um aumento de 10%, preferivelmente
30 pelo menos um aumento de 30%, mais preferivelmente um

aumento de 65%, no rendimento, comparado com o cultivo não tratado.

Os exemplos a seguir são apresentados como uma demonstração da bioeficácia das composições agroquímicas bioativas de acordo com a presente invenção, bem como da sinergia inesperada resultante do uso das soluções ácidas bioativas ou das composições de ácido bioativo em combinação com ativos agroquímicos bioativos convencionais e ativos formulados. Esses exemplos são simplesmente ilustrativos da invenção e não devem ser considerados como limitantes desta. Aqueles habilitados na técnica reconhecerão muitas variações que estão dentro do espírito da invenção e do escopo das reivindicações.

Estudos de *Saccharomyces cerevisiae*

Foi feita uma série de experimentos (Exemplos 1 - 269 abaixo) para avaliar o desempenho dos componentes individuais das composições bioativas reivindicadas, bem como das várias combinações destas, incluindo as próprias composições reivindicadas, na supressão do crescimento de *Saccharomyces cerevisiae* (fermento de padeiro de Fleishmann). *Saccharomyces cerevisiae* foi selecionado como um organismo de teste já que é geralmente aceito na indústria como um organismo indicador ou substituto para uma ampla variedade de fungos. Em cada um desses experimentos foi seguido o mesmo procedimento geral, a menos que indicado de forma diferente.

Detalhe experimental: um meio de crescimento foi preparado por adição de 10 gramas de meio nutriente (caldo de dextrose Sabouraud de Difco de BD de Franklin Lakes, NJ, EUA) a 300 ml de água destilada. Fermento de padeiro de

Fleishmann foi então adicionado ao meio de crescimento durante mistura usando um agitador magnético até que fosse obtida uma dispersão uniforme que possuísse uma turvação inicial entre cerca de 50 e 100 NTU medida usando um Medidor de Turvação HF Instruments DRT 100B. Após a dispersão apropriada ser obtida, alíquotas de 20 ml foram então dispensadas, com mistura contínua, em frascos de vidro de borossilicato de 40 ml com tampas revestidas com Teflon (N° de Catálogo VWR International 15900-004). O sistema/componente a ser avaliado foi então adicionado ao frasco e intimamente agitado para assegurar uma boa mistura substancialmente homogênea. A turvação de cada mistura foi então determinada e o frasco transferido para uma incubadora a 30°C. Cada frasco era periodicamente removido da incubadora, e a mistura nos frascos avaliada quanto à turvação: o momento específico para cada avaliação foi como apresentado na discussão dos experimentos e nas tabelas que os acompanham.

Em cada experimento, a menos que especificado de forma diferente, uma solução aquosa de 2 ml contendo o sistema bioativo especificado ou o componente deste foi adicionada à suspensão de levedura de 20 ml e misturada cuidadosamente. Tipicamente os tensoativos foram adicionados separadamente em uma solução concentrada em água; no entanto, o volume adicionado foi desprezível: uma fração de 1 ml. Por conveniência na compreensão dos níveis de eficácia, as quantidades ou concentrações dos vários componentes apresentados em cada uma das tabelas e experimentos seguintes são do material diluído no frasco de teste: não do concentrado adicionado ao frasco de teste.

Além disso, as concentrações são apresentadas com base em um volume total de 20 ml, e não no volume real de 22+ ml. A multiplicação de cada uma das concentrações listadas por 0,9 (ou 0,95 com aquelas composições que utilizam soluções aquosas de 1 ml) fornecerá uma avaliação mais precisa das concentrações dos vários componentes avaliados, ou seja, uma concentração de prata de 5 ppm é na verdade mais próxima de 4,5 ppm. Finalmente, para aqueles frascos aos quais não foi adicionado sistema bioativo ou um componente deste (os controles) ou que continham apenas os tensoativos, 2 ml de meio de crescimento adicional foram adicionados para assegurar diluições relativas equivalentes da levedura.

Nas tabelas abaixo, os resultados são apresentados como as leituras de turvação reais (NTU) com uma subtabela apresentando a alteração ou delta nos valores de NTU. Considerando a natureza do sistema, as alterações na turvação refletem o desempenho/bioeficácia relativos dos sistemas bioativos e seus componentes. Em certos casos, um nível elevado de material bioativo, especialmente o componente de metal, causava um aumento imediato e relativamente agudo da densidade óptica ou turvação. Acredita-se que isso tenha sido o resultado da lise de pelo menos uma porção nas próprias células de leveduras. Conseqüentemente, especialmente naqueles exemplos que possuem um nível elevado de bioativo, é igualmente importante, se não mais, observar a alteração na turvação a partir dos resultados da turvação em meia hora ou em uma hora, se presente, em diante, e não a partir do momento zero.

Exemplos 1-21 - Concentração de ácido

Foi feita uma primeira série de experimentos para avaliar o desempenho de vários metais antimicrobianos e de combinações destes metais, com e sem ácido cítrico e com e sem tensoativo aniônico de lauroil sarcosinato de sódio. Cada um dos metais foi adicionado na forma de uma solução aquosa de seus sais de citrato, especificamente, citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco ou, no caso dos Exemplos 16-19, como uma mistura de todos os três sais de citrato (MI1). As formulações específicas avaliadas e os resultados do estudo do crescimento de leveduras resultantes são mostrados nas Tabelas 1 e 1A.

Tabela 1

Exem plo	Íon metálico e quantidade (ppm)	Ácido cítrico (p%)	Lauroil sarcosinato de Na (p%)	Turvação (NTU)				
				Tempo zero	Tempo 1 h	Tempo 18 h	Tempo 24 h	Tempo 96 h
1	Ag 5 ppm	0		44,5	59,6	890	932	995
2	Ag 5 ppm	1		47,5	64	882	902	1044
3	Ag 5 ppm	2		50,9	68,4	881	950	1025
4	Ag 5 ppm	0	0,005	46,8	51,5	596	677	673
5	Ag 5 ppm	1	0,005	59,4	68,4	85	130	854
6	Ag 5 ppm	2	0,005	70,9	75	85	120	880
7	Zn 5 ppm	0		43,8	64,5	992	993	1051
8	Zn 5 ppm	1		46,6	66,5	934	962	1027
9	Zn 5 ppm	2		49,5	71	936	1038	1063
10	Zn 5 ppm	0	0,005	45,9	63	656	747	712
11	Zn 5 ppm	1	0,005	57	71	160	223	744
12	Zn 5 ppm	2	0,005	73	76,5	105	119	466
13	Cu 5 ppm	0		45,6	68	940	1021	1100

14	Cu 5 ppm	1		49	72	940	1018	1102
15	Cu 5 ppm	2		49	74	900	973	1100
16	MI1	0	0,005	39	44,5	449	575	658
17	MI1	1	0,005	73,9	87	100	105	732
18	MI1	2	0,005	132	137	137	137	690
19	MI1	1	0,01	74,5	74,8	87	89	116
20	Controle (sem biocida)			53,2	69,4	1031	1085	1122
22	Controle (sem biocida)			53,2	78	1101	1093	1128
* MI1: uma solução de ácido cítrico 4% contendo de 50 ppm de cada um de Ag, Cu e Zn por ml gerando aproximadamente 5 ppm de cada no frasco de teste.								

Tabela 1A

Exem plo	Íon metálico e quantidade (ppm)	Ácido cítrico (p%)	Lauroil sarcosin ato de Na (p%)	Alteração na turvação a partir de T ₀ (delta NTU)			
				Tempo 1 h	Tempo 18 h	Tempo 24 h	Tempo 96 h
1	Ag 5 ppm	0		15,1	845,5	887,5	950,5
2	Ag 5 ppm	1		16,5	834,5	854,5	996,5
3	Ag 5 ppm	2		17,5	830,1	899,1	974,1
4	Ag 5 ppm	0	0,005	4,7	549,2	630,2	626,2
5	Ag 5 ppm	1	0,005	9	25,6	70,6	794,6
6	Ag 5 ppm	2	0,005	4,1	14,1	49,1	809,1
7	Zn 5 ppm	0		20,7	948,2	949,2	1007, 2
8	Zn 5 ppm	1		19,9	887,4	915,4	980,4

9	Zn 5 ppm	2		21,5	886,5	988,5	1013,5
10	Zn 5 ppm	0	0,005	17,1	610,1	701,1	666,1
11	Zn 5 ppm	1	0,005	14	103	166	687
12	Zn 5 ppm	2	0,005	3,5	32	46	393
13	Cu 5 ppm	0		22,4	894,4	975,4	1054,4
14	Cu 5 ppm	1		23	891	969	1053
15	Cu 5 ppm	2		25	851	924	1051
16	MI1	0	0,005	5,5	410	536	619
17	MI1	1	0,005	13,1	26,1	31,1	658,1
18	MI1	2	0,005	5	5	5	558
19	MI1	1	0,01	0,3	12,5	14,5	41,5
20	Controle (sem biocida)			16,2	977,8	1031,8	1068,8
21	Controle (sem biocida)			24,8	1047,8	1039,8	1074,8

* MI1: uma solução de ácido cítrico 4% contendo de 50 ppm de cada um de Ag, Cu e Zn por ml gerando aproximadamente 5 ppm de cada no frasco de teste.

Como observado nas Tabelas 1 e 1A, aquelas formulações que possuem tanto o ácido quanto o tensoativo aniônico geraram acentuada inibição do crescimento de leveduras pelo menos pelo primeiro período de 24 horas, até mesmo com um
5 nível baixo de tensoativo aniônico. Aquelas amostras apenas com o íon metálico ou com o íon metálico em combinação com o ácido não tiveram efeito apreciável sobre o crescimento de leveduras. Embora alguma inibição também tenha sido observada naquelas amostras nas quais apenas o(s) metal
10 (metais) e tensoativo estavam presentes, a inibição não foi apreciável. Em vez disso, como observado, a presença adicional de ácido em excesso gerou um nível de melhora acentuado e inesperado. Finalmente, aquela formulação que possui todos os três íons metálicos antimicrobianos, mais o
15 ácido e o tensoativo continuaram a exibir uma inibição excelente do crescimento de leveduras até mesmo no limite do teste de 96 horas.

Exemplos 22 - 42 - Avaliação do tensoativo

Uma série similar de experimentos foi realizada
20 novamente para avaliar o desempenho de várias combinações dos componentes das composições bioativas da presente invenção, bem como para demonstrar outros tensoativos aniônicos e combinações de tensoativos. As formulações específicas avaliadas e os resultados do crescimento de
25 leveduras são apresentados nas Tabelas 2 e 2A.

Mais uma vez, a importância de todos os três constituintes foi evidente a partir dos resultados mostrados nas Tabelas 2 e 2A. Esses resultados confirmam ainda que até mesmo um pequeno excesso do teor de ácido,
30 aqui 0,4%, fornece excelente inibição do crescimento de

leveduras ao longo de 96 horas. Os resultados um pouco abaixo do ideal mostrados nos Exemplos 26 e 29 sugerem alguma variação entre os tensoativos aniônicos, pelo menos com lauril sulfato de sódio (SLS), com íons de zinco e
5 cobre. No entanto, os resultados ainda são significativamente melhores do que sem nenhum tensoativo e sugerem uma possível sinergia com dois. Além disso, em função da solubilidade mais fácil do SLS, quando comparado com o lauroil sarcosinato de sódio (NaLS), a presença do
10 SLS ajuda a melhorar e/ou aumentar a solubilidade do NaLS sob condições ácidas.

Exemplos 43 - 57 - Avaliação de concentração baixa

Uma série de experimentos foi realizada novamente para avaliar o desempenho de várias combinações dos componentes
15 das composições bioativas da presente invenção, dessa vez se concentrando no impacto das concentrações baixas dos componentes e suas combinações. Nesse conjunto de experimentos, soluções aquosas de 1 ml dos componentes bioativos/ácido cítrico foram adicionadas aos frascos de 20
20 ml. As formulações específicas avaliadas e os resultados do crescimento de leveduras são apresentados nas Tabelas 3 e 3A.

Como observado nas Tabelas 3 e 3A, mais uma vez a combinação de íons metálicos bioativos, ácido cítrico e
25 tensoativo aniônico demonstrou uma inibição acentuada no crescimento de leveduras, quando comparada com os componentes individuais, até mesmo nas concentrações baixas de excesso de ácido e tensoativo. No entanto, mais uma vez, os tensoativos pareceram ter um efeito inibidor marginal,
30 quando comparados com os controles, por eles próprios, a

inibição tendo sido desprezível, quando comparada com aquela dos sistemas de acordo com a presente invenção.

Tabela 2

Exemplo	Citratos de metal (ppm) em ácido cítrico a 4%	Tensoativo*(%em peso)	Turvação (NTU)				
			Tempo zero	T 1 hora	T 18 horas	T 24 horas	T 96 horas
5	22 Cobre 5 ppm		103	114	410	463	588
	23 Zinco 5 ppm		103	118	475	488	589
	24 Prata 5 ppm		155	168	181	160	670
	25 Cobre 5 ppm	.005 NaLS	145	146	157	160	149
	26 Cobre 5 ppm	.005 SLS	119	128	252	326	502
	27 Cobre 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	145	144	156	154	157
	28 Zinco 5 ppm	.005 NaLS	148	156	157	157	157
	29 Zinco 5 ppm	.005 SLS	126	134	217	234	539
	30 Zinco 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	155	155	157	157	158
	31 Prata 5 ppm	.005 NaLS	170	170	184	184	180
10	32 Prata 5 ppm	.005 SLS	177	177	193	196	196
	33 Prata 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	193	190	198	199	199
	34 Cobre 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm		99	109	498	510	614
	35 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm		128	152	424	530	727
	36 Zinco 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm		128	151	541	621	720
	37 Controle 1 (sem biocida)		91	114	560	580	754
	38 Controle 2 (sem biocida)		91	114	563	584	726
	39 Cobre 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	192	180	193	193	193
	40 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	181	204	205	208	206
	41 Zinco 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	194	193	212	212	212
	42 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	193	193	199	200	205

* NaLS - Lauroil Sarcosinato de sódio, SLS - lauril sulfato de sódio

Exemplo	Citratos de metal (ppm) em ácido cítrico a 4%	Tensoativo*(%em peso)	Mudança na turvação a partir de T0 (delta NTU)			
			T 1 hora	T 18 horas	T 24 horas	T 96 horas
15	22 Copper 5 ppm		11	307	360	485
	23 Zinco 5 ppm		15	372	385	486
	24 Prata 5 ppm		13	26	35	515
	25 Cobre 5 ppm	.005 NaLS	1	12	15	4
	26 Cobre 5 ppm	.005 SLS	9	133	207	383
	27 Cobre 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	-1	11	9	12
	28 Zinco 5 ppm	.005 NaLS	8	9	9	9
	29 Zinco 5 ppm	.005 SLS	8	91	108	413
	30 Zinco 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	0	2	2	3
	31 Prata 5 ppm	.005 NaLS	0	14	14	10
20	32 Prata 5 ppm	.005 SLS	0	18	19	19
	33 Prata 5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	-3	5	6	6
	34 Cobre 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm		10	399	411	515
	35 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm		24	296	402	599
	36 Zinco 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm		23	413	493	592
	37 Controle 1 (sem biocida)		23	469	489	663
	38 Controle 2 (sem biocida)		23	472	493	635
	39 Cobre 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	-12	1	1	1
	40 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	23	24	25	25
	41 Zinco 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	-1	18	18	18
	42 Cobre 2.5 ppm : Prata 2.5 ppm : Zinco 2.5 ppm	.005 NaLS : .005 SLS	0	6	7	12

Tabela 3

Exemplo	Metal Bioativo*	Ácido cítrico (%em peso)	Tensoativo**(%em peso)	Turvação (NTU)			
				OD(T0)	OD (T1h)	OD (T18)	OD (T24)
25	43		0.01 NaLS	43	45	550	613
	44		0.02 NaLS	43	40	460	524
	45		0.01 SLS	43	47	675	728
	46		0.02 SLS	37	42	495	610
	47		0.01 NaLS/0.01 SLS	40	41	370	466
	48		0.005 NaLS/0.005 SLS	43	47	630	698
	49	0.05		42	46	835	920
	50	0.1		38	44	780	864
	51	0.2		50	62	809	891
	52	0.2	0.01 NaLS	64	63	67	68
30	53	0.2	0.01 SLS	61	65	300	569
	54	0.2	0.005 NaLS/0.005 SLS	60	63	62	63
	55	0.2	0.01 NaLS/0.01 SLS	85	78	76	79
	56	Controle 1		43	51	960	997
	57	Controle 2		43	51	890	986

* MI1 uma solução de ácido cítrico a 4 % contendo 50ppm de cada de Ag, Cu, e Zn por mL dado (a 1 mL) ~5ppm de cada no recipiente teste

** NaLS lauroil sarcosinato de sódio, SLS - lauril sulfato de sódio

Tabela 3A

Exemplo	Metal Bioativo*	Ácido cítrico (%em peso)	Tensoativo**(%em peso)	Mudança na turvação a partir de T0 (delta NTU)			
				OD (T1h)	OD (T18)	OD (T24)	OD (T48)
43			0.01 NaLS	2	507	570	478
44			0.02 NaLS	-3	417	481	581
45			0.01 SLS	4	632	685	715
46			0.02 SLS	5	458	573	568
47			0.01 NaLS/0.01 SLS	1	330	426	540
48			0.005 NaLS/0.005 SLS	4	587	653	683
49		0.05		4	793	878	836
50		0.1		8	742	826	814
51	MI1	0.2		12	759	841	865
52	MI1	0.2	0.01 NaLS	-1	3	4	5
53	MI1	0.2	0.01 SLS	4	239	508	978
54	MI1	0.2	0.005 NaLS/0.005 SLS	3	2	3	13
55	MI1	0.2	0.01 NaLS/0.01 SLS	-9	-9	-6	-6
56	Control 1			8	917	954	896
57	Control 2			8	847	943	844

* MI1 uma solução de ácido cítrico a 4 % contendo 50ppm de cada de Ag, Cu, e Zn por mL dado (a 1 mL) ~5ppm de cada no recipiente teste

** NaLS lauroil sarcosinato de sódio, SLS - lauril sulfato de sódio

Exemplos 58 - 71 - Fonte de íon metálico por troca

10 iônica

Uma solução de citrato de metal foi preparada por adição de aproximadamente 4 gramas de ácido cítrico a cerca de 8 gramas de água, e misturada até totalmente dissolvida. Posteriormente, 0,1 grama de cada um de dois agentes do tipo troca iônica antimicrobianos, agentes antimicrobianos AgION AC10D e AgION AK10D de "AgION Technologies of Wakefield", MA, EUA, foi adicionado à solução concentrada de ácido cítrico com agitação até que os agentes antimicrobianos se dissolvessem completamente.

Aproximadamente 92 gramas de água foram então adicionados para fornecerem uma solução de ácido cítrico 4% que possui nela dissolvido 0,1% do peso de AC10D e 0,1% do peso de AK10D. AgION AK10D contém cerca de 5,0% por peso de prata e cerca de 13% por peso de zinco e AgION AC10D contém cerca de 6,0% por peso de cobre e cerca de 3,5% por peso de prata. Várias quantidades da solução de ácido cítrico assim formada foram então adicionadas aos frascos de teste de modo a fornecer um teor de prata nos frascos de teste de aproximadamente 1,25 ppm, 2,5 ppm, 5,0 ppm e 10 ppm.

Adicionalmente, diferentes combinações de tensoativo e

tensoativo foram adicionadas a certos frascos para demonstrar o efeito de diferentes teores de metal e de ácido sobre a bioeficácia, com e sem tensoativos. As formulações específicas avaliadas e os resultados do crescimento de leveduras são apresentados nas Tabelas 4 e 4A.

Como observado nas Tabelas 4 e 4A, as composições de acordo com a presente invenção forneceram inibição acentuada no crescimento de leveduras. Embora o Exemplo 61, que contém a maior concentração de íons metálicos (10 ppm de prata, 7 ppm de cobre e 15,3 ppm de zinco), tenha demonstrado boa inibição do crescimento de leveduras, o grau maior de eficácia vem com o aumento concomitante na liberação desses metais no ambiente. Isso se torna especialmente importante quando os materiais bioativos devem ser usados em ou perto de aplicações marinhas e/ou agrícolas. Dessa forma, embora concentrações elevadas de metal, especialmente de prata, forneçam maior bioeficácia, elas também aceleram o impacto sobre ambientes aquáticos. Por outro lado, como mostrado naqueles exemplos que empregam as soluções ácidas que contêm o metal antimicrobiano com o tensoativo aniônico, especialmente lauroil sarcosinato de sódio, isoladamente ou em combinação com lauril sulfato de sódio, a mesma inibição de leveduras, ou até mesmo melhor, é observada com menos da metade, até mesmo menos de um quarto, das concentrações de íon metálico. Além disso, esses resultados mostram que com o ajuste do nível de tensoativo, pode-se reduzir ainda mais o nível de íon metálico, mantendo-se o fornecimento de inibição acentuada dos fungos.

Tabela 4

Example	Concentração de Ag ppm	Tensoativo* (%em peso)	Turvação (NTU)					
			OD(T zero)	OD(T1h)	OD(T18h)	OD(T24 h)	OD(T44 h)	OD(T120h)
58	1.25		108	128	913	880	954	1138
59	2.5		127	157	865	890	941	1024
60	5		176	199	229	227	234	721
61	10		168	173	191	191	190	180
62	1.25	0.005 NaLS	143	158	240	560	843	708
63	2.5	0.005 NaLS	180	179	204	210	729	843
64	5	0.005 NaLS	194	201	222	221	227	227
65	1.25	0.005 SLS	138	167	953	930	973	1132
66	2.5	0.005 SLS	201	212	880	880	967	1145
67	5	0.005 SLS	248	247	272	272	296	297
68	1.25	.0025 NaLS / .0025 SLS	168	180	343	730	957	986
69	2.5	.0025 NaLS / .0025 SLS	215	217	235	239	759	940
70	5	.0025 NaLS / .0025 SLS	235	235	257	255	259	268
71	Controle		101	125	1050	1050	1040	1183

* NaLS lauroil sarcosinato de sódio, SLS - lauril sulfato de sódio

Tabela 4A

Example	Concentração de Ag ppm	Tensoativo* (%em peso)	Mudança na turvação (delta NTU)				
			OD(T1h)	OD(T18h)	OD(T24 h)	OD(T44 h)	OD(T120h)
58	1.25		20	805	772	848	1028
59	2.5		30	738	763	814	897
60	5		23	53	51	58	545
61	10		5	23	23	22	12
62	1.25	0.005 NaLS	15	97	417	700	565
63	2.5	0.005 NaLS	-1	24	30	549	663
64	5	0.005 NaLS	7	28	27	33	33
65	1.25	0.005 SLS	31	817	794	837	996
66	2.5	0.005 SLS	11	679	679	788	944
67	5	0.005 SLS	-1	24	24	48	49
68	1.25	.0025 NaLS / .0025 SLS	14	177	564	791	820
69	2.5	.0025 NaLS / .0025 SLS	2	20	24	544	725
70	5	.0025 NaLS / .0025 SLS	0	22	20	24	33
71	Controle		24	949	949	939	1082

* NaLS lauroil sarcosinato de sódio, SLS - lauril sulfato de sódio

Também surpreendente sobre esse exemplo é o achado de que o ácido cítrico poderia dissolver as partículas antimicrobianas de zeolita. Esse achado apresenta outro meio pelo qual as composições da invenção podem ser feitas, bem como diversas aplicações alternativas para estes materiais que, de outra forma, não seriam possíveis com as zeolitas em sua forma sólida.

Exemplos 72 - 79 - Concentração de metal

Para esse estudo, foi preparado um sistema bioativo concentrado (MI2) que compreende uma solução aquosa 16% de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, cada um adicionado em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal, junto com lauroil sarcosinato de sódio 0,25% e lauril sulfato de

sódio 0,32%. Várias quantidades desse sistema foram adicionadas aos frascos de teste para avaliar ainda mais o impacto da concentração de metal sobre a inibição de leveduras. Foi preparado um exemplo adicional incluindo

5 ainda um tensoativo não iônico, Tween 20 (monolaurato de polioxietileno (20) sorbitano), um emulsificante, para avaliar seu impacto sobre o desempenho. As formulações específicas avaliadas e os resultados são apresentados nas Tabelas 5 e 5A.

10 Como observado nas Tabelas 5 e 5A, as altas concentrações de metais inibiram dramaticamente, se não interromperam completamente, o crescimento de leveduras. As soluções dos Exemplos 76, 77 e 78, que contêm um teor ultra

15 elevado de metal, pareceram destruir as células de leveduras, mostrando o que pareceu ser uma rápida desnaturação da levedura com a adição do material bioativo aos frascos de teste. É provável que a alta turvação inicial refletisse tanto aquela que surge da adição dos

20 próprios materiais bioativos, quanto a decorrente da destruição das células de leveduras.

Independentemente, os resultados mostram que a inibição acentuada também é alcançada em concentrações bem menores do metal na presença do excesso de ácido e tensoativo. Na verdade, apenas 15 ppm de metais (5 ppm de

25 cada) fornecem uma excelente inibição ao longo de 82 horas e até mais.

Tabela 5

Exemplo	MI2* adicionad o (ml)	Concentração de cada metal (ppm)	Turvação (NTU)					
			T0	T18	T22	T24	T64	T 82

72	0	0	63	920	980	964	1020	1050
73	0,1	1	81	608	722	820	1077	1062
74	0,25	2,5	111	126	142	160	752	810
75	0,5	5	145	198	208	208	205	203
76	1,0	10	483	410	395	369	320	300
77	2,0	20	1295	820	714	660	399	264
78	3,0	30	1435	766	620	555	340	340
79	0.5 ⁺	5	141	249	405	600	1116	1129
* MI2: uma solução de ácido cítrico 16% contendo de 200 ppm de cada um de Ag, Cu e Zn por ml								
⁺ essa formulação também continha 0,1% do peso de Tween 20, um tensoativo não iônico								

Tabela 5A

Exemplo	MI2* adicionado (ml)	Concentração de cada metal (ppm)	Alteração da turvação (delta NTU)				
			T18-T0	T22-T0	T24-T0	T64-T0	T82-T0
72	0	0	857	917	901	957	987
73	0,1	1	527	641	739	996	981
74	0,25	2,5	15	31	49	641	699
75	0,5	5	53	63	63	60	58
76	1,0	10	-73	-88	-114	-163	-183
77	2,0	20	-475	-581	-635	-896	-1031
78	3,0	30	-669	-815	-880	-1095	-1095
79	0,5 ⁺	5	108	264	459	975	988

* MI2: uma solução de ácido cítrico 16% contendo de 200 ppm de cada um de Ag, Cu e Zn por ml

⁺ essa formulação também continha 0,1% do peso de Tween 20, um tensoativo não iônico

Finalmente, a adição do tensoativo Tween 20 pareceu ser antagônica à ação dos sistemas bioativos da presente invenção, resultando em uma redução no nível de inibição de leveduras. Ainda assim, essa composição (Exemplo 79) manifestou inibição de leveduras moderada ao longo de 24 horas. Dependendo da aplicação de uso final específica contemplada, é evidente que devem ser feitas avaliações preliminares de rotina, antes da formulação com vários aditivos, para verificar seu impacto sobre os sistemas da presente invenção.

Exemplos 80-95 - Sinergia de bioativos

Foi feita uma série de experimentos nos quais foram avaliadas possíveis sinergias entre as composições da invenção e outros materiais bioativos, bem como entre esses outros materiais bioativos, incluindo um fungicida, um agente antimicrobiano e um desinfetante. O sistema bioativo da invenção empregado nesse conjunto de experimentos (MI3) foi uma solução aquosa 4% de ácido cítrico contendo 50 ppm de prata, 50 ppm de cobre e 50 ppm de zinco.

O fungicida avaliado foi "Mancozeb Dispersível" com Zinco de Bonide Products, Inc. de Oniskany, NY, EUA, um fungicida formulado comercial contendo 37% por peso de mancozeb. Embora a formulação específica do produto Mancozeb seja patenteada, como uma formulação comercial ela também conteria certos tensoativos para permitir sua aplicação às plantas para obter eficácia. Mancozeb é um pó dispersível, insolúvel, que aumenta a turvação dos líquidos aos quais é adicionado. No entanto, em uma avaliação separada, não reproduzida aqui, verificou-se que Mancozeb era capaz de controlar ou inibir o crescimento de leveduras

em uma concentração de cerca de $1,23 \times 10^{-3}$. O rótulo indica sua taxa de uso em $2,6 \times 10^{-3}$.

O ativo antimicrobiano avaliado foi AgION AC10D, um aditivo antimicrobiano de zeolita disponível por AgION Technologies, Inc., de Wakefield, MA, EUA, que, como observado acima, contém 6,0% do peso cobre e 3,5% do peso de prata. Em uma avaliação de diluição separada, não reproduzida aqui, verificou-se que uma suspensão aquosa de AC10D mostrou algum controle ou inibição de leveduras em uma concentração de cerca de $6,25 \times 10^{-4}$.

Finalmente, o desinfetante avaliado foi AgION SilverClene 24, um material desinfetante baseado em uma solução aquosa de citrato de prata gerada eletroliticamente (aproximadamente 30 ppm de prata), também distribuído por AgION Technologies, Inc. Embora patenteado, acredita-se que esse produto e sua fabricação sejam revelados em Arata - U.S. 6.583.176, que é aqui incorporada por referência em sua totalidade.

Os materiais citados anteriormente, bem como as várias combinações destes, foram avaliados para estimar sua eficácia na interrupção ou na inibição do crescimento de leveduras. As formulações específicas testadas e os resultados da inibição de leveduras obtidos com elas são apresentados nas Tabelas 6 e 6A.

Os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 6A demonstram uma sinergia acentuada entre as composições de acordo com a presente invenção e fungicidas e agentes antimicrobianos comerciais. Especificamente, por exemplo, uma comparação dos resultados para os Exemplos 80, 81 e 82 demonstra que a combinação de quantidades baixas dos íons

metálicos, ácido cítrico e fungicida forneceu excelente desempenho antifúngico. Embora se deva observar que essas formulações não possuíam tensoativo adicional, o próprio fungicida comercial continha tensoativos que funcionavam em
5 combinação com os íons metálicos e o ácido cítrico para gerar os benefícios causados por aquela combinação como agora reivindicada. Esses resultados mostram que a excelente atividade antifúngica, como medida por inibição do crescimento de leveduras, pode ser obtida com menos de
10 10% da quantidade de fungicida necessária para inibir o crescimento de leveduras pela simples adição de níveis baixos de ácido e de íons metálicos. Como observado a partir dos Exemplos 91, 92 e 93, uma sinergia similar é demonstrada para as composições da invenção em combinação
15 com um agente antimicrobiano inorgânico convencional. Também aqui, menos de 10% daquela quantidade do agente antimicrobiano necessária quando usada isoladamente forneceu bom desempenho antimicrobiano quando em combinação com níveis baixos da composição bioativa de acordo com a
20 presente invenção. No entanto, a substituição do SilverClene 24 para a composição da presente invenção, Exemplos 89 e 90, não gerou benefício aparente, apesar do teor relativamente elevado de prata.

25

30

Tabela 6

Exemplo	Amt MI3 (ml)	Mancozeb (%em peso)	AgION AC10D (%em peso)	SilverClene 24 (ml)	Tensoativo (%em peso)	OD T zero	Turvação (NTU)				pH
							T (1 Hora)	T (18 Hora)	T (24 Hora)		
80		9.40E-05				262	293	1023	1030		3.07
81	1	9.40E-05				276	276	309	522		2.91
82	2	9.40E-05				301	301	308	312		2.55
83	2	1.88E-04			0.05 NaLS/0.05 SLS	350	362	362	362		
84	2	3.75E-04				656	640	1001	1170		2.4
85	1	9.40E-05			0.05 SLS	331	321	328	330		2.48
86	to pH 6	3.75E-04			0.05 NaLS/0.05 SLS	609	605	825	968		4.91
87		1.88E-04	7.81E-05		0.05 NaLS	410	385	443	511		
88	2	1.88E-04	7.81E-05		0.05 NaLS/0.05 SLS	521	435	435	440		2.68
89		9.40E-05		1		258	276	970	962		2.67
90		1.88E-04		2		365	364	782	1048		
91			3.90E-05			128	151	862	800		3.23
92	2		3.90E-05		0.05 SLS	154	156	172	175		2.54
93	2		1.56E-04		0.05 NaLS/0.05 SLS	180	143	148	156		2.65
94	2				0.05 NaLS/0.05 SLS	157	67	189	195		2.51
95	Controle					73	98	898	856		3.25

Tabela 6A

Exemplo	Amt MI3 (ml)	Mancozeb (%em peso)	AgION AC10D (%em peso)	SilverClene 24 (ml)	Tensoativo (%em peso)	Mudança na turvação (delta NTU)				
						1 Hora	18 Hora	1-18 Hora	24 Hora	1-24 Hora
80		9.40E-05				31	761	730	768	737
81	1	9.40E-05				0	33	33	246	246
82	2	9.40E-05				0	7	7	11	11
83	2	1.88E-04			0.05 NaLS/0.05 SLS	12	12	0	12	0
84	2	3.75E-04				-16	345	361	514	530
85	1	9.40E-05			0.05 SLS	-10	-3	7	-1	9
86	to pH 6	3.75E-04			0.05 NaLS/0.05 SLS	-4	216	220	359	363
87		1.88E-04	7.81E-05		0.05 NaLS	-25	33	58	101	126
88	2	1.88E-04	7.81E-05		0.05 NaLS/0.05 SLS	-66	-86	0	-81	5
89		9.40E-05		1		18	712	694	704	686
90		1.88E-04		2		-1	417	416	683	682
91			3.90E-05			23	734	711	672	649
92	2		3.90E-05		0.05 SLS	2	18	16	21	19
93	2		1.56E-04		0.05 NaLS/0.05 SLS	-47	-42	5	-34	13
94	2				0.05 NaLS/0.05 SLS	-90	32	122	38	128
95	Controle					25	825	800	783	758

15 Finalmente, no Exemplo 86, foi adicionada amônia a uma porção da solução MI3 até que a solução alcançasse um pH de 6. Dois ml dessa solução tamponada foram então empregados no experimento. Esse exemplo indica a importância do pH baixo das composições de acordo com a presente invenção a

20 fim de fornecer o desempenho desejado.

Exemplos 96-107 - Sinergia com Immunox

Foi feito um estudo similar para avaliar a sinergia entre as composições bioativas de acordo com a presente invenção e um segundo fungicida, Immunox, um fungicida

25 comercial que contém 1,55% de miclobutanil, disponível por "Spectrum Brands Division of United Industries of Madison", WI, EUA. Como uma formulação comercial, também se espera que tenha algum teor de tensoativos. A composição bioativa empregada nesse experimento foi o sistema bioativo

30 concentrado (MI2) produzido nos Exemplos 72-79 acima. As

diluições específicas de cada composição e os resultados por elas obtidos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

	Taxa de diluição						
Exemplo	Immunox	MI2	T zero	T1,5 OD	T 18	T68 OD	Delta 68
96		1:80	150	152		832	682
97		1:200	106	112		980	874
98	1:64		97	107	1043		
99	1:128		111	119	1126		
100	1:256		84	131		1170	1086
101	1:512		81	140		1240	1159
102	1:256	1:80	138	141		268	130
103	1:256	1:200	102	114		1037	935
104	1:512	1:80	138	140		292	154
105	1:512	1:200	97	110		1031	934
106	Controle 1		86	175		754	668
107	Controle 2		87	176		1180	1093

Como indicado na Tabela 7, nenhum dos frascos de teste
5 que continha os níveis baixos de cada uma das composições
bioativas ou da diluição de Immunox gerou atividade
antifúngica ao longo de todo o período de 96 horas testado.
Além disso, nem a diluição de 1:128 (Exemplo 99) nem a
diluição de 1:64 (Exemplo 98) de Immunox forneceu qualquer
10 medida de eficácia, até mesmo no período de teste mais
curto de 18 horas, apesar do fato de que o fabricante
geralmente recomenda uma diluição de 1:64. Similarmente, os
Exemplos 103 e 105, que possuem uma diluição de 1:200 da
composição bioativa (aproximadamente 1 ppm de cada metal,

ácido cítrico 0,08%, NaLS 0,00125 e SLS 0,0016) em combinação com as duas diluições do Immunox, não conseguiram demonstrar bioeficácia, enquanto as combinações de ambas as diluições do Immunox com um nível um pouco mais
5 alto da composição bioativa, diluição de 1:80 (aproximadamente 2,5 ppm de cada metal, ácido cítrico 0,2%, NaLS 0,003 e SLS 0,004) demonstraram bioeficácia. Isso demonstra uma sinergia entre as duas composições, na medida em que a diluição de 1:80 por si só não demonstrou
10 bioeficácia ao longo de todo o período testado.

Exemplos 108-126 - Fontes de metal

Foi feita uma série de experimentos usando diferentes sais metálicos como as fontes de íon metálico. Aqui, quantidades suficientes de nitrato de prata, sulfato de
15 cobre e óxido de zinco foram adicionadas a uma solução aquosa 5% de ácido cítrico para fornecerem 31,75 ppm de prata, 12,5 ppm de cobre e 40,17 ppm de zinco. Quantidades diferentes dessa solução de estoque concentrada (MI4) foram adicionadas aos frascos de teste para avaliar a eficácia.
20 As formulações específicas, incluindo o ppm resultante de cada metal no frasco de teste, bem como os resultados destas na inibição do crescimento de leveduras foram como apresentados nas Tabelas 8 e 8A.

Os resultados mostrados nas Tabelas 8 e 8A demonstram
25 que a seleção da fonte de íon metálico não é crítica, desde que ela seja rapidamente solúvel e que seja solúvel no grau necessário para fornecer o nível de concentração desejado de íon metálico na solução. Além disso, os resultados demonstram a bioeficácia, até mesmo em teores de metal e de
30 ácido extremamente baixos. No entanto, a eficácia é de

duração relativamente curta nas concentrações menores, a bioeficácia de longo prazo sendo encontrada apenas com pequenos ajustes na concentração relativa dos componentes necessários. Além disso, dependendo da aplicação de uso final, essa eficácia antifúngica de curto prazo pode ser suficiente, o que permite, dessa forma, que se minimize qualquer contaminação ambiental pela aplicação geral desses materiais.

Tabela B

10	Exemplo	Volume M14 adicionado	Concentração de Metais			Tensoativo (%p/p)		Turvação (NTU)						
			ppm Ag	ppm Cu	ppm Zn	NaLS	SDS	T zero	T 2	T 18	T 28	T 44	T 48	T 68
	108	0.5	0.79	0.31	1.00			81	129	950	1046	1046	1046	1054
	109	1	1.59	0.63	2.01			85	136	950	997	1055	990	1023
	110	2	3.18	1.25	4.02			112	158	916	930	960	930	970
	111	3	4.76	1.88	6.03			126	158	760	799	810	830	844
	112	0.5	0.79	0.31	1.00	0.005		140	143	179	307	919	936	980
	113	1	1.59	0.63	2.01	0.005		140	137	143	152	279	306	468
	114	2	3.18	1.25	4.02	0.005		180	174	174	177	244	252	282
	115	3	4.76	1.88	6.03	0.005		187	185	184	184	184	184	272
	116	0.5	0.79	0.31	1.00		0.005	83	132	948	1054	1066	1078	1097
	117	1	1.59	0.63	2.01		0.005	97	136	911	1003	1100	1080	1075
	118	2	3.18	1.25	4.02		0.005	116	147	748	907	970	1001	1006
	119	3	4.76	1.88	6.03		0.005	124	156	504	701	840	868	916
	120	0.5	0.79	0.31	1.00	0.0025	0.0025	140	140	250	640	1065	1088	1133
	121	1	1.59	0.63	2.01	0.0025	0.0025	149	149	160	256	930	901	1014
	122	2	3.18	1.25	4.02	0.0025	0.0025	164	177	174	174	291	459	804
	123	3	4.76	1.88	6.03	0.0025	0.0025	176	179	177	181	320	445	736
15	124	2	3.18	1.25	4.02	0.01		162	162	162	163	163	164	164
	125	0.86	1.37	0.54	1.73	0.01		150	140	140	140	186	208	254
	126							78	113	877	866	878	865	898

Tabela 8A

Exemplo	Volume MM adicionado	Concentração de Metais			Tensoativo (%p/p)		Mudança na turvação (delta NTU)					
		ppm Ag	ppm Cu	ppm Zn	NaLS	SDS	Delta T2-T0	D T18-T0	D T28-T0	D T44-T0	DT48-T0	DT68-T0
108	0.5	0.79	0.31	1.00			48	869	965	965	965	973
109	1	1.59	0.63	2.01			51	865	912	970	905	938
110	2	3.18	1.25	4.02			48	804	818	848	818	858
111	3	4.76	1.88	6.03			32	624	673	684	704	718
112	0.5	0.79	0.31	1.00	0.005		3	39	167	779	796	840
113	1	1.59	0.63	2.01	0.005		-3	3	12	139	166	328
114	2	3.18	1.25	4.02	0.005		-8	-6	-3	64	72	102
115	3	4.76	1.88	6.03	0.005		-2	-3	-3	-3	-3	85
116	0.5	0.79	0.31	1.00		0.005	49	865	971	983	995	1014
117	1	1.59	0.63	2.01		0.005	39	814	906	1003	963	978
118	2	3.18	1.25	4.02		0.005	31	630	791	854	885	890
119	3	4.76	1.88	6.03		0.005	32	380	577	716	744	792
120	0.5	0.79	0.31	1.00	0.0025	0.0025	0	110	500	925	948	993
121	1	1.59	0.63	2.01	0.0025	0.0025	0	11	107	781	752	865
122	2	3.18	1.25	4.02	0.0025	0.0025	13	10	10	127	295	640
123	3	4.76	1.88	6.03	0.0025	0.0025	3	1	5	144	269	560
124	2	3.18	1.25	4.02	0.01		0	0	1	1	2	2
125	0.86	1.37	0.54	1.73	0.01		-10	-10	-10	36	58	104
126							35	799	788	800	787	820

Os resultados também sugerem que o lauril sulfato de sódio também pode ser ineficaz por si só na promoção da bioeficácia das composições bioativas da presente invenção. No entanto, sua presença pode ser desejável quando o tensoativo eficaz não for rapidamente solúvel no sistema aquoso. Por outro lado, sua presença ou a presença de

tensoativos semelhantes pode não ser importante quando a intenção for produzir sistemas não aquosos. Por exemplo, sistemas a serem aplicados como uma emulsão em água ou como um óleo que irá se espalhar em um meio aquoso ao qual é aplicado, por exemplo, um arrozal, podem utilizar tensoativos que são menos hidrofílicos e mais lipofílicos.

Exemplos 127-143 - Ácido lático

Foi feita uma série de experimentos similar à prévia, com a exceção de que o ácido cítrico foi substituído por ácido lático. Portanto, a composição bioativa (MI5) continha quantidades suficientes de nitrato de prata, sulfato de cobre e óxido de zinco dissolvidas em uma solução aquosa 5% de ácido lático para fornecer 31,75 ppm de prata, 12,5 ppm de cobre e 40,17 ppm de zinco. As formulações específicas testadas e os resultados com elas obtidos foram como apresentados nas Tabelas 9 e 9A.

Os resultados, como mostrados nas Tabelas 9 e 9A, mimetizam aqueles encontrados no conjunto de experimentos prévio, indicando que a invenção pode ser traduzida para os ácidos de características similares.

Tabela 9

Exemplo	Volume MI5 adicionado	Concentração de Metais			Tensoativo (%p/p)		T zero	T1	Turvação (NTU)				
		ppm Ag	ppm Cu	ppm Zn	NaLS	SDS			T18	T24	T44		
127	0.5	0.79	0.31	1.00				107	130	1000	1111	1001	
128	1	1.59	0.63	2.01				109	130	1006	1021	1016	
129	2	3.18	1.25	4.02				148	154	970	995	1014	
130	3	4.76	1.88	6.03				178	202	914	925	990	
131	0.5	0.79	0.31	1.00	0.005			134	170	300	454	923	
132	1	1.59	0.63	2.01	0.005			153	169	200	227	292	
133	2	3.18	1.25	4.02	0.005			218	217	207	204	228	
134	3	4.76	1.88	6.03	0.005			222	223	222	215	227	
135	0.5	0.79	0.31	1.00		0.005		120	145	1074	1111	1079	
136	1	1.59	0.63	2.01		0.005		140	156	1050	1092	1110	
137	2	3.18	1.25	4.02		0.005		179	193	945	1031	1080	
138	3	4.76	1.88	6.03		0.005		223	239	690	977	1130	
139	0.5	0.79	0.31	1.00	0.0025	0.0025		143	151	884	968	1170	
140	1	1.59	0.63	2.01	0.0025	0.0025		175	175	237	330	1110	
141	2	3.18	1.25	4.02	0.0025	0.0025		210	214	207	223	730	
142	3	4.76	1.88	6.03	0.0025	0.0025		240	240	228	228	475	
143	Controle							100	139	1175	1163	1170	

Tabela 9A

Exemplo	Volume M15 adicionado	Concentração de Metais			Tensoativo (%p/p)		Mudança na turvação (delta NTU)			
		ppm Ag	ppm Cu	ppm Zn	NaLS	SDS	D T1-T0	D T18-T10	DT24-T0	DT44-T0
127	0.5	0.79	0.31	1.00			23	893	1004	894
128	1	1.59	0.63	2.01			21	897	912	907
129	2	3.18	1.25	4.02			8	822	847	866
130	3	4.76	1.88	6.03			24	736	747	812
131	0.5	0.79	0.31	1.00	0.005		36	166	320	789
132	1	1.59	0.63	2.01	0.005		16	47	74	139
133	2	3.18	1.25	4.02	0.005		-1	-11	-14	10
134	3	4.76	1.88	6.03	0.005		1	0	-7	5
135	0.5	0.79	0.31	1.00		0.005	25	954	991	959
136	1	1.59	0.63	2.01		0.005	16	910	952	970
137	2	3.18	1.25	4.02		0.005	14	766	852	901
138	3	4.76	1.88	6.03		0.005	16	467	754	957
139	0.5	0.79	0.31	1.00	0.0025	0.0025	8	741	825	1027
140	1	1.59	0.63	2.01	0.0025	0.0025	0	62	155	935
141	2	3.18	1.25	4.02	0.0025	0.0025	4	-3	13	520
142	3	4.76	1.88	6.03	0.0025	0.0025	0	-12	-12	235
143	Controle						39	1075	1063	1070

10 Exemplos 144-156 - Ácido fosfórico

Foram preparadas duas soluções de estoque para avaliação, nas quais o ácido empregado foi ácido fosfórico. Na primeira, foram adicionados citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco a uma solução aquosa 16% de ácido fosfórico para fornecer 200 ppm de cada metal. Uma segunda solução de estoque foi preparada usando nitrato de prata, sulfato de cobre e óxido de zinco, novamente na solução de ácido fosfórico 16% para fornecer 200 ppm de cada metal. Ambas as composição ainda continham tensoativo 0,32%, tanto como um tensoativo individual quanto como uma mistura 50:50. As formulações específicas e os resultados de sua eficácia no controle do crescimento de leveduras foram como apresentados nas Tabelas 10 e 10A.

Os resultados, como mostrados nas Tabelas 10 e 10A, sugerem que o tensoativo pode não ser crítico naquelas composições nas quais o ácido em excesso não é um ácido forte a moderado como, por exemplo, ácido fosfórico.

Tabela 10

Exemplo	Fonte de metal	Metal (ppm)	Tensoativo(p/p)	T zero	T 1Hora	T 18	Turvação (NTU)				
							T 24	T 42	T 48	T 72	T 96
144	Citrato saits*	2,5		123	134	300	400	1046	1094	1146	1108
145	Citrato saits*	5		199	180	166	166	160	163	162	154
146	Citrato saits*	10		211	193	178	178	172	177	172	169
147	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	2,5		168	166	179	179	172	174	778	1162
148	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5		209	193	180	180	175	174	170	168
149	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	10		228	219	197	197	196	204	199	194
150	Citrato saits*	5	0,05 SLS	226	218	200	200	193	203	192	186
151	Citrato saits*	5	0,05 NaLS	258	254	216	216	200	205	197	185
152	Citrato saits*	5	0,05 SLS/0,05 NaLS	253	237	200	200	204	208	201	188
153	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 SLS	285	263	229	229	223	229	214	206
154	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 NaLS	280	273	228	222	216	213	208	184
155	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 SLS/0,05 NaLS	283	272	250	247	232	238	232	215
156	Controle			52	53	437	599	938	913	877	888

* Citrato de Ag, Citrato de Cu e Citrato de Zn, cada um em um nível determinado

Tabela 10A

Exemplo	Fonte de metal	Metal (ppm)	Tensoativo(p/p)	Mudança na Turvação (delta NTU)						
				T1- T0	T18-T1	T24-T1	T42-T1	T48-T1	T72-T1	T 96-T 1
144	Sais de citrato *	2,5		11	166	266	912	960	1012	972
145	Sais de citrato *	5		-19	-14	-14	-20	-17	-18	-26
146	Sais de citrato *	10		-18	-17	-17	-21	-16	-21	-24
147	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	2,5		-2	13	13	6	8	612	996
148	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5		-16	-13	-13	-18	-19	-23	-25
149	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	10		-9	-22	-22	-23	-15	-20	-25
150	Sais de citrato *	5	0,05 SLS	-8	-18	-18	-25	-15	-26	-32
151	Sais de citrato *	5	0,05 NaLS	-4	-38	-38	-54	-49	-57	-69
152	Sais de citrato *	5	0,05 SLS/0,05 NaLS	-16	-37	-37	-33	-29	-36	-49
153	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 SLS	-22	-34	-34	-40	-34	-49	-57
154	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 NaLS	-7	-47	-51	-57	-60	-65	-89
155	AgNO ₃ , CuSO ₄ , ZnO	5	0,05 SLS/0,05 NaLS	-11	-22	-25	-40	-34	-40	-57
156	Controle			1	384	546	885	860	824	833

Exemplos 157-166 - Ácido nítrico

15 Para demonstrar ainda mais a amplitude das composições bioativas, um ácido mineral relativamente forte, o ácido nítrico, foi empregado como o componente ácido. Uma solução de estoque foi preparada por combinação de 78,7 mg de nitrato de prata, 62,2 mg de óxido de zinco e 200 mg de

20 sulfato de cobre com 20 ml de água purificada e 1,5 g de ácido nítrico concentrado (68%) sob agitação constante. Após os sólidos serem dissolvidos, mais água purificada foi adicionada para constituir um volume de 250. Da forma preparada, essa mistura continha aproximadamente 200 ppm de

25 cada metal, como calculado. O pH foi medido e foi constatado que era de 1,66. A mistura foi então dividida em três alíquotas de volumes aproximadamente iguais. Uma alíquota foi deixada de lado e as outras duas foram submetidas a um ajuste do pH com hidróxido de amônia. A

30 quantidade de hidróxido de amônia que foi adicionada era

aquela necessária para levar o pH da primeira alíquota até 2,55 e da segunda alíquota até 3,63.

Cada solução foi então avaliada, com e sem tensoativos, para avaliar sua bioeficácia na inibição do crescimento de leveduras. A quantidade de cada uma das três alíquotas adicionada ao frasco de 20 ml da suspensão de levedura é apresentada na Tabela 11, junto com a quantidade de tensoativo adicionada, quando indicado. O tensoativo empregado foi uma mistura 50:50 de lauril sulfato de sódio e lauroil sarcosinato de sódio. As formulações específicas testadas e os resultados destas são apresentados na Tabela 11. Como pode ser observado a partir da Tabela 11, a combinação de metal e ácido não gerou nenhuma inibição nos níveis testados. No entanto, quando o tensoativo foi adicionado, a bioeficácia foi manifestada, até mesmo na concentração menor de metal/ácido.

Tabela 11 - Ácido nítrico

Exemplo	Vol. de MI6 adicionado	Metais (ppm)	Tensoativo (p/p) %	pH	Turvação/Alteração da turvação				
					T0	T18	T18-T0	T42	T42-T0
157	0,5	5		1,66	69	1243	1174	1133	1064
158	0,5	5		2,55	67	1245	1178	1133	1066
159	0,5	5		3,63	69	1243	1174	1150	1081
160	1	10		1,66	65	976	911	1162	1097
161	1	10		2,55	66	1012	946	1186	1120
162	1	10		3,63	67	1036	969	1166	1099
163	0,5	5	0,05	1,66	61	55	-6	58	-3
164	0,5	5	0,05	2,55	62	53	-9	55	-7
165	0,5	5	0,05	3,63	60	57	-3	52	-8
166	0				67	1255	1188	1212	1145

Exemplos 167-222 - Avaliação do tensoativo

Foi feita uma série de experimentos para avaliar os vários tensoativos quanto à eficácia de acordo com a presente invenção. Os tensoativos foram avaliados como um
5 aditivo puro (0 ppm de metais) ou em combinação com 1 ml ou 2 ml de uma solução de ácido cítrico 4% contendo 50 ppm de cada um de cobre, prata e zinco. Com a adição de 1 ml da solução de ácido cítrico, o frasco de teste da suspensão de levedura terá cerca de 0,2% de ácido cítrico e cerca de 2,5
10 ppm de cada metal. Com a adição de 2 ml da solução de ácido cítrico, o ácido será de aproximadamente 0,4% e cada um dos metais estará presente em cerca de 5 ppm nos frascos de teste. Cada tensoativo foi avaliado em uma concentração de aproximadamente 0,05% do peso. Controles também foram
15 avaliados com e sem os metais.

Os tensoativos específicos avaliados, bem como as formulações de cada composição de teste junto com os resultados destas, são apresentados na Tabela 12. Como observado na Tabela 12, os benefícios da presente invenção
20 são percebidos com um amplo conjunto de materiais tensoativos. Tensoativos especialmente preferidos são aqueles que são livres ou substancialmente livres de unidades de repetição de óxido de etileno e/ou que possuem pesos moleculares de moderados a mais baixos. Apesar do que foi
25 apresentado anteriormente, observa-se que foram obtidos bons resultados com o Plurônico L62, um óxido de polietileno que contém tensoativo, quando usado em combinação com o nível mais baixo de ácido e de metais. Acredita-se que o nível maior de ácido possa ter afetado a estabilidade desse material, e
30 possivelmente de materiais semelhantes.

Tensoativo	Química do Tensoativo	Fonte	Tipo	ppm de Metal	T0	T18	T48	T72	T96	T18-TO	T48-TO	T72-TO	T96-TO
Plurônico L62	copolímero em bloco ED-PO	BASF	Não iônico	0	47	1038	1113	1142	1156	1041	1069	1095	1108
				2,5	343	378	382	384	340	33	18	2	-24
Hampoxyl L85	N-lauril Sarcosinato de sódio	Hampshire Chemical	Aniônico	5	118	1127	1138	1175	1146	1009	1020	1057	1028
				0	47	42	390	894	878	-5	343	837	831
				2,5	70	909	959	1037	993	639	629	967	913
				5	407	444	442	440	440	37	35	33	33
Lauril sulfato de sódio	Lauril sulfato de sódio	VWR Scientific	Aniônico	0	48	495	498	442	639	447	610	594	591
				2,5	88	90	86	88	87	2	0	0	-1
Witco	Laundizer sulfato de sódio (2 mol EC)	Witco Chemical	Aniônico	5	231	244	233	238	232	13	2	7	1
				0	48	1060	1021	937	923	1012	973	909	875
				2,5	73	819	1415	1436	1417	746	1342	1363	1374
Jenitenc CAP8 LC	Cocamidopropil betaina	Jean International Corp	Amfotérico	5	140	143	446	870	915	3	306	730	775
				0	48	845	857	882	482	597	609	834	414
				2,5	93	90	81	80	88	-3	-2	-3	-5
Marcheline LO100 DLSS	Dilaurl sulfossuccinato	Macklure Chemical	Amfotérico	5	204	204	202	202	202	0	-2	-2	-2
				0	95	1020	888	817	788	925	771	722	693
				2,5	118	97	106	105	1317	-21	-12	1047	1159
Ammonox LO	Óxido de lauril dimetilamina	Stepan Chemical	Não iônico	5	251	239	232	224	215	-12	-19	-27	-36
				0	44	28	35	45	28	-16	-8	1	-16
				2,5	972	390	118	115	105	-562	-854	-457	-867
Hampoxyl C30	N-coccol sarcosinato de Na	Hampshire Chemical	Aniônico	0	44	207	1043	1041	1037	-338	-400	-425	-472
				2,5	699	877	657	673	1115	163	999	897	993
Hampoxyl N30	N-mristoll sarcosinato de Na	Hampshire Chemical	Aniônico	5	310	354	576	580	593	-22	-42	-26	416
				0	46	28	152	1206	1184	-18	106	1159	1138
				2,5	568	564	1372	1365	1369	-24	784	797	801
Gluamato de Hampshire TL	TEA lauril glutamato	Hampshire Chemical	Aniônico	5	563	566	1289	1362	1393	3	719	799	800
				0	66	946	977	927	903	850	811	861	839
				2,5	182	410	1143	1189	1178	228	951	1007	996
Tergitol 15S3	Exolato de álcool secundário	Dow Chemical	Não iônico	5	218	618	1104	1126	1162	400	886	911	944
				0	188	1140	1178	989	880	852	890	781	692
				2,5	180	340	1247	1227	1134	160	1067	1047	954
Tergitol 15S7	Exolato de álcool secundário	Dow Chemical	Não iônico	5	317	818	1350	1297	1289	501	1033	980	972
				0	48	865	1077	768	577	817	1028	718	529
				2,5	91	117	1152	1087	917	28	1081	998	826
Tergitol TM46	Exolato de álcool secundário ramificado	Dow Chemical	Não iônico	5	197	408	1291	1224	1217	211	1064	1027	1020
				0	50	940	1128	784	614	890	1078	734	594
				2,5	106	132	1184	1140	1048	28	1078	1034	942
Tergitol TM40	Exolato de álcool secundário ramificado	Dow Chemical	Não iônico	5	215	460	1300	1275	1268	265	1085	1060	1051
				0	49	314	1015	700	541	265	986	851	462
				2,5	92	94	1054	1014	876	2	962	922	784
Sulfonol TDA3B	álcool etoxilado C1-C14	Huntman Chemical	Não iônico	5	189	247	1100	1128	1128	58	911	939	939
				0	208	1153	1183	948	809	857	977	742	603
				2,5	260	372	1296	1248	1102	112	1038	988	932
Tween 20	polioxetileno(20) sorbitan monoaurato		Não iônico	5	359	725	1369	1366	1319	386	1010	1007	960
				0	57	1077	1118	1067	730	1020	1081	1030	873
				2,5	92	932	1118	987	718	840	1024	775	627
Plantaren 2000	álcool poliglicosídeo	Cognia	Não iônico	5	169	1080	1144	1105	1048	911	975	938	879
				0	56	346	906	782	642	290	850	728	586
				2,5	102	410	960	1104	1323	308	558	1002	1221
				5	229	235	232	232	237	8	3	3	8
control				0	58	1171	1152	1168	1177	1113	1084	1110	1119
control (2,5 ppm)				0	94	968	1073	1180	1041	874	979	1086	947
control (5 ppm)				0	132	1186	1185	1228	1233	1084	1053	1096	1101
Control de Metais				2,5	93	1001	1080	1128	982	906	987	1035	969
Control de Metais				5	152	1160	1186	1228	1183	1008	1034	1076	1041

Exemplos 223 -236 - Comparação de estrobilurina

Foi feita uma série de experimentos a fim de avaliar o desempenho comparativo das composições bioativas da presente invenção e de vários fungicidas comerciais baseados em estrobilurina. Duas formulações bioativas foram usadas. A primeira, MI2, composta por uma solução aquosa 16% de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, cada um sendo adicionado em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal, junto com lauroil sarcosinato de sódio 0,25% e lauril sulfato de sódio 0,32%, como observado acima. A segunda, MI7, composta por uma diluição de 160:1 de uma solução aquosa 16% de ácido fosfórico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, cada um sendo adicionado em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal na solução de ácido fosfórico. Cada fungicida foi avaliado em diferentes níveis. As formulações específicas testadas e os resultados com elas obtidos são apresentados nas Tabelas 13 e 13A.

Como observado nas Tabelas 13 e 13A, as composições bioativas da presente invenção geraram inibição acentuada do crescimento de leveduras, até mesmo nas concentrações menores, aproximadamente 5 ppm de cada íon metálico. Por outro lado, todas, com exceção de duas das formulações fungicidas baseadas em estrobilurina testadas não demonstraram qualquer bioeficácia significativa contra leveduras ao longo do período de tempo testado. As duas formulações que forneceram boa inibição estavam em cargas comparativamente elevadas.

Tabela 13

Exemplo	Fungicida	Vol.	Turvação (NTU)				
		Adicionado	T0	T1	T 18	T26	T50
223	Quadris ^a	1	384	393	1066	1139	1134
224		2	767	772	1264	1311	1315
225		5	1332	1332	1364	1377	1376
226	Flint ^b	1	418	424	1115	1208	1234
227		2	718	708	1141	1299	1327
228		5	1210	1210	1270	1265	1245
229	Headline ^c	1	232	225	961	1114	1137
230		2	387	391	1066	1134	1199
231		5	717	747	1178	1222	1241
232	MI2	0.5	128	129	154	177	174
233	MI2	1	414	384	366	366	352
234	MI7	0.5	249	244	248	248	242
235	MI7	1	311	302	283	283	277
236	Controle		67	68	793	871	904

a - Fungicida Quadris de Syngenta Crop Protections, Inc. de Greensboro, NC, USA;

b - Fungicida Flint de Bayer CropScience LP de Research Triangle Park, NC, USA; e

c - Headline de BASF Corporation de Research Triangle Park, NC, USA

Tabela 13A

Exemplo	Fungicida	Vol.	Mudança na turvação (delta NTU)		
		Adicionado	T18-T1	T26-T1	T50-T1
223	Quadris ^a	1	673	746	741
224		2	492	539	543
225		5	32	45	44
226	Flint ^b	1	691	784	810
227		2	433	591	619
228		5	60	55	35
229	Headline ^c	1	736	889	912
230		2	675	743	808
231		5	431	475	494
232	MI2	0.5	25	48	45
233	MI2	1	-18	-18	-32
234	MI7	0.5	4	4	-2
235	MI7	1	-19	-19	-25
236	Controle		725	803	836

a - Fungicida Quadris de Syngenta Crop Protections, Inc. de Greensboro, NC, USA;

b - Fungicida Flint de Bayer CropScience LP de Research Triangle Park, NC, USA; e

c - Headline de BASF Corporation de Research Triangle Park, NC, USA

Exemplos 237-250 - Sinergia com estrobilurina

À luz do bom desempenho apresentado anteriormente das estrobilurinas de forma geral, foi feita uma série de experimentos a fim de avaliar a sinergia potencial entre as composições bioativas da presente invenção e os fungicidas comerciais baseados em estrobilurina citados anteriormente. As composições empregadas foram as mesmas usadas no conjunto de exemplos prévio. As formulações específicas testadas e os resultados com elas obtidos são apresentados nas Tabelas 14 e 14A.

Como observado nas Tabelas 14 e 14A, a combinação das composições bioativas da presente invenção com os produtos de estrobilurina produziu uma sinergia, pela qual até mesmo os menores níveis dos produtos de estrobilurina testados produziram uma inibição significativa no crescimento de leveduras, muito embora esses produtos pareçam aumentar o crescimento de leveduras quando usados isoladamente, como mostrado nas Tabelas 13 e 13A.

Tabela 14

Exemplo	Bioativo	Vol.		Fungicida *	Vol.		Turvação (NTU)				
		Adicionado			Adicionado		T0	T1	T18	T24	T 96
237	MI2	0.25		Q	1		552	554	544	670	1315
238	MI2	0.25		Q	2		896	894	868	891	1470
239	MI2	0.5		Q	1		588	578	564	564	608
240	MI2	0.25		F	1		578	599	568	568	1320
241	MI2	0.25		F	2		900	900	886	886	1330
242	MI2	0.25		H	1		436	433	454	454	1312
243	MI2	0.25		H	2		611	637	667	632	1302
244	MI7	0.25		Q	1		558	574	640	668	1273
245	MI7	0.25		F	1		517	560	990	1197	1396
246	MI7	0.25		H	1		465	476	605	587	1290
247	Controle			-			93	101	901	986	1075
248	MI2	0.5					499	440	390	390	373
249	MI2	0.25					182	179	175	176	1122
250	MI2	0.5					262	260	260	275	275

a) Q - Fungicida Quadris de Syngenta Crop Protections, Inc. de Greensboro, NC, USA;
 F - Fungicida Flint de Bayer CropScience LP de Research Triangle Park, NC, USA;
 H - Headline de BASF Corporation de Research Triangle Park, NC, USA

Tabela 14A

Exemplo	Bioativo	Vol.		Fungicida *	Vol.		Mudança na turvação (delta NTU)		
		Adicionado			Adicionado		T18-T1	T24-T1	T96-T1
237	MI2	0.25		Q	1		-10	116	761
238	MI2	0.25		Q	2		-26	-3	576
239	MI2	0.5		Q	1		-14	-14	30
240	MI2	0.25		F	1		-31	-31	721
241	MI2	0.25		F	2		-14	-14	430
242	MI2	0.25		H	1		21	21	879
243	MI2	0.25		H	2		30	-5	665
244	MI7	0.25		Q	1		66	94	699
245	MI7	0.25		F	1		430	637	836
246	MI7	0.25		H	1		129	111	814
247	Controle			-			800	885	974
248	MI2	0.5					-50	-50	-67
249	MI2	0.25					-4	-3	943
250	MI2	0.5					0	15	15

a) Q - Fungicida Quadris de Syngenta Crop Protections, Inc. de Greensboro, NC, USA;
 F - Fungicida Flint de Bayer CropScience LP de Research Triangle Park, NC, USA;
 H - Headline de BASF Corporation de Research Triangle Park, NC, USA

Exemplos 251-259 - Estudo de cobre/zinco

Foi feita uma série de experimentos para demonstrar a bioeficácia de sistemas binários de metal, quando comparados com o sistema ternário usado na maioria dos

outros exemplos. Aqui, uma solução de MI2 foi comparada com uma composição similar contendo 300 ppm de cobre e 300 ppm de zinco (ou seja, uma solução aquosa 16% de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de cobre e citrato de zinco, cada um sendo adicionado em uma quantidade para fornecer 300 ppm de cada metal, junto com lauroil sarcosinato de sódio 0,25% e lauril sulfato de sódio 0,32%). As duas composições bioativas foram avaliadas em diferentes cargas para avaliar sua bioeficácia. As formulações específicas testadas e os resultados por elas obtidos são apresentados nas Tabelas 15 e 15A.

Como observado nas Tabelas 15 e 15A, tanto as composições bioativas binárias (cobre/zinco - Cu/Zn) quanto a composição ternária MI2 de prata/cobre/zinco demonstraram bioeficácia comparável na inibição do crescimento de leveduras.

Tabela 15

Ex.	Composição (g)		T0	T1	T18	T24	T46
	Cu/Zn	MI2					
251	1		776	586	468	463	436
252	0,5		292	269	250	250	245
253	0,2		147	162	772	1055	1075
254	0,1		93	125	1076	1070	1036
255	Controle		66	127	1020	1012	1137
256		1	830	633	547	522	500
257		0,5	335	320	292	302	284
258		0,2	152	178	512	1064	1098
259		0,1	90	136	1083	1087	1067

Tabela 15A

	Composição (g)	T1-T0	T18-T0	T24-T0	T46-T0
--	----------------	-------	--------	--------	--------

Ex.	Cu/Zn	MI2				
251	1		-190	-118	-5	-27
252	0,5		-23	-19	0	-5
253	0,2		15	610	283	20
254	0,1		32	951	-6	-34
255	Controle		61	893	-8	125
256		1	-197	-86	-25	-22
257		0,5	-15	-28	10	-18
258		0,2	26	334	552	34
259		0,1	46	947	4	-20

Exemplos 260-269 - Sinergia com mancozeb

Uma série adicional de experimentos foi realizada para avaliar a bioeficácia, especialmente a sinergia, da composição agroquímica bioativa que contém Mancozeb (um bisditiocarbamato de etileno) e a solução ácida bioativa MI2 (MI2). As formulações específicas testadas e os resultados com elas obtidos são apresentados na Tabela 16 e 16A.

Tabela 16

Ex.	Composição (g)		T0	T2	T18	T24	T44
	Mancozeb	MI2					
260	0,5		934	976	1220	1095	1091
261	0,4		780	859	1021	982	1052
262	0,3		624	717	1209	1067	1113
263	0,2		392	489	1035	933	1073
264		0,2	57	55	54	72	756
265	0,5	0,2	930	897	864	839	788
266	0,4	0,2	727	709	684	664	591
267	0,3	0,2	537	555	535	509	460

268	0,2	0,2	370	369	370	343	331
269	Controle		23	106	935	824	917

Tabela 16A

Ex.	Composição (g)		T2-T0	T18-T0	T24-T0	T44-T0
	Mancozeb	MI2				
260	0,5		42	286	161	157
261	0,4		79	241	202	272
262	0,3		93	585	443	489
263	0,2		97	643	541	681
264		0,2	-2	-3	15	699
265	0,5	0,2	-33	-66	-91	-142
266	0,4	0,2	-18	-43	-63	-136
267	0,3	0,2	18	-2	-28	-77
268	0,2	0,2	-1	0	-27	-39
269	Controle		83	912	801	894

Como observado nas Tabelas 16 e 16A, o mancozeb por si próprio foi ineficaz em todos os níveis testados. A solução ácida bioativa por si própria gerou bioeficácia modesta, apesar do nível muito baixo de íons metálicos antimicrobianos; no entanto, a bioeficácia adequada parece ter sido perdida após 44 horas. Em um contraste nítido, a combinação dos dois, em todos os níveis do mancozeb, demonstrou bioeficácia excelente, até mesmo após 44 horas.

Estudo antibacteriano - Exemplos 270 - 285

Foi feita uma série de experimentos para avaliar o desempenho dos componentes individuais das composições bioativas reivindicadas, bem como das várias combinações destas, incluindo as próprias composições reivindicadas, na supressão do crescimento de várias bactérias. *Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) e

Staphylococcus aureus (*S. aureus*) foram selecionados como organismos de teste, na medida em que são geralmente aceitos na indústria como organismos indicadores para uma ampla variedade de bactérias. Duas metodologias de teste
5 diferentes foram avaliadas: uma que testa a eficácia em um meio de caldo de crescimento e outra que testa a inibição em meios de crescimento plaqueados.

Exemplos 270-281

No primeiro conjunto de experimentos, foi preparado um
10 meio de crescimento por adição de 10 gramas de meio nutriente (caldo de dextrose Sabouraud de Difco de BD de Franklin Lakes, NJ, EUA) a 300 ml de água destilada. As alíquotas de 20 ml do meio de crescimento foram dispensadas em frascos de vidro de borossilicato de 40 ml estéreis com
15 tampas revestidas com Teflon (N° de Catálogo VWR International 15900-004). Os frascos foram inoculados com as bactérias usando uma alça estéril e os frascos depois incubados a 37°C. Uma composição bioativa de acordo com a invenção foi então adicionada a certos frascos, a
20 composição bioativa foi (MI2), como descrito acima, que compreende uma solução aquosa 16% de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, cada um adicionado em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal, junto com lauroil
25 sarcosinato de sódio 0,25% e lauril sulfato de sódio 0,32%. A turvação de cada mistura foi então determinada e o frasco transferido para uma incubadora a 30°C. As medidas da turvação foram realizadas como nos estudos de leveduras citados acima. Cada frasco era periodicamente removido da
30 incubadora, e a mistura nos frascos avaliada quanto à

turvação. As formulações específicas testadas, o momento de cada avaliação da turvação e os resultados por elas obtidos foram como apresentados na Tabela 17.

Como com o estudo de leveduras, a concentração dos metais refere-se à quantidade aproximada de cada metal, cobre, prata e zinco. As concentrações não levam em conta o volume de MI2 adicionado: dessa forma, as concentrações são apresentadas com base em um volume total de 20 ml.

Tabela 17

Ex.	Bactéria	MI2 (ml)	Metais ppm	T 0	T 30 min	T 18 h	T 24 h	T 96 h
270	<i>E. coli</i>	0	0	15.3	16	119	136	264
271		0,5	5	131	135.3	165	162	162
272		1	10	445	454	481	480	480
273		2	20	1039	1080	1135	1140	1009
274	<i>P. aeruginosa</i>	0	0	35.8	37.8	158	383	436
275		0,5	5	197	207	250	262	261
276		1	10	705	735	782	808	807
277		2	20	1011	1057	1121	1159	1146
278	<i>S. aureus</i>	0	0	46	45	148	184	406
279		0,5	5	215	163	173	183	184
280		1	10	643	494	326	309	276
281		2	20	1203	1032	595	525	281

Como observado na Tabela 17, houve um aumento de curto prazo da turvação. Na medida em que não era previsto que qualquer crescimento significativo se manifestaria em um período de tempo tão curto, acredita-se que o aumento inicial da turvação tenha sido consequência de uma desnaturação de proteínas no caldo e/ou de proteínas bacterianas. Independentemente, os resultados de longo prazo mostram uma inibição bacteriana excelente com as

composições de acordo com a presente invenção.

Exemplo 282

Nesse experimento, seis lamínulas estéreis de 25 mm foram colocadas em placas de Petri de 100 x 15 mm estéreis separadas, e duas de cada uma delas inoculadas com 100 µl de um de três caldos TSB: cada caldo contendo um de *E. coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* que foram incubados por 48-54 horas. A fim de afixar o inóculo nas lamínulas, as placas de Petri foram colocadas em uma placa aquecida em temperatura baixa por aproximadamente 5 minutos. Uma de cada uma das placas de Petri inoculadas foi deixada de lado como controles positivos. A outra foi pulverizada com 4 sprays de uma diluição de 4:1 das composições bioativas MI2. Após 2-3 minutos, as lamínulas e o conteúdo líquido de cada placa de Petri foram transferidos de forma asséptica para frascos separados contendo 20 ml de TSB e incubados a 37°C por 24 horas. Controles negativos foram preparados colocando-se lamínulas estéreis não inoculadas nos 20 ml de TSB e também as incubando. Após 24 horas, nenhum crescimento foi observado com os controles negativos ou com aquelas lamínulas inoculadas que foram pulverizadas com a composição bioativa da presente invenção. O crescimento visual foi observado em dois dos controles positivos (ou seja, aqueles frascos que contêm as lamínulas inoculadas que não foram pulverizadas): o controle positivo para *P. aeruginosa* não mostrou crescimento visual. Acredita-se que a incapacidade desse último em exibir crescimento resultou do superaquecimento do inóculo durante a etapa de fixação.

Exemplo 283

Nesse experimento, duas placas de ágar tripticase de

soja (TSA) foram inoculadas com 500 µl de um de três caldos TSB para um total de 6 placas inoculadas: cada caldo continha um de *E. coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* que foram incubados por 48-54 horas. O inóculo foi espalhado
5 igualmente através da superfície da placa com uma alça estéril. Um disco de papel de filtro com diâmetro de 15 mm que havia sido imerso em uma diluição de 4:1 da composição bioativa MI2 foi colocado no centro de um de cada conjunto de placas inoculadas, e todas as placas foram colocadas em
10 uma incubadora a 37°C por 24 horas. Placas de controle não inoculadas também foram colocadas na incubadora.

Após 24 horas, o crescimento visual foi observado. Nenhum crescimento bacteriano foi observado nas placas não inoculadas. O crescimento foi observado em todas as placas
15 inoculadas; no entanto, naquelas placas nas quais o papel de filtro tratado havia sido colocado, nenhum crescimento foi observado no papel de filtro ou próximo a ele. Cada disco de papel de filtro tratado manifestava uma zona nítida de inibição do crescimento bacteriano.

20 **Exemplo 284**

Nesse experimento, duas placas de ágar tripticase de soja (TSA) foram inoculadas com 500 µl de um de três caldos TSB para um total de 6 placas inoculadas: cada caldo continha um de *E. coli*, *P. aeruginosa* e *S. aureus* que foram
25 incubados por 48-54 horas. O inóculo foi espalhado igualmente através da superfície da placa com uma alça estéril. Cada uma das placas inoculadas foi então pulverizada, aproximadamente 24 vezes, com a diluição de 4:1 da composição bioativa MI2. As placas inoculadas mais
30 um conjunto de placas não inoculadas de controle foram

colocadas em uma incubadora a 37°C por 24 horas.

Após 24 horas, o crescimento visual foi observado nas placas inoculadas, mas não tratadas, enquanto nenhum crescimento bacteriano foi observado nas placas não inoculadas ou naquelas placas inoculadas que haviam sido pulverizadas com a composição bioativa diluída.

Exemplos 285 - Estudo da MIC bacteriana

Foi realizado um estudo para determinar a concentração inibidora mínima (MIC) da solução ácida MI2, ou seja, 200 ppm de cada um de prata, cobre e zinco metal (veja os Exemplos 72-79). Foram avaliadas três bactérias diferentes, *Clavibacter michiganese*, *Pseudomonas syringae* e *Erwinia amilovora*, cada uma em um meio de crescimento apropriado diferente para aquela bactéria, especificamente ágar/caldo de infusão cerebral, ágar/caldo nutriente e ágar/caldo nutriente de glicose, respectivamente. Na realização do teste, três conjuntos de 10 tubos de ensaio foram preparados, um conjunto para cada bactéria, e rotulados 1 a 10. Meio ml do caldo apropriado foi colocado em cada um dos tubos de ensaio 2 até 10. A seguir, 0,5 ml da solução MI2 foi adicionado a cada um dos tubos de ensaio 1 e 2. Meio ml do conteúdo do tubo de ensaio 2 foi então transferido para o tubo de ensaio 3 e depois 0,5 ml de tubo de ensaio 3 para o tubo de ensaio 4 e assim por diante, até o tubo de ensaio 9. Meio ml ou tubo de ensaio 9 foi descartado. Uma suspensão de 0,5 ml de cada uma das bactérias a serem testadas foi então adicionada a cada um dos dez tubos para aquela série, e os tubos incubados por 24 horas a 26°C. Como a solução ácida causava uma turvação considerável dos tubos aos quais era adicionada, a avaliação macroscópica

não foi possível. Em vez disso, cada tubo foi subcultivado nas placas de ágar correspondentes. O crescimento observado foi como indicado na Tabela 18 (um "+" indica crescimento visual e um "-" indica ausência de crescimento).

5

Tabela 18

Tubo de ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentração dos metais * (ppm)	200	50	25	12,5	6,75	3,125	1,56	0,782	0,391	0,195
<i>C. michiganese</i>	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
<i>P. syringae</i>	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
<i>E. amilovora</i>	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+

* - concentração de cada metal, o teor de metal total é 3 vezes o número apresentado.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 18, a MIC de MI2 é de 3,125 ppm para *C. michiganese* e para *E. amilovora*, e de 6,75 ppm para *P. syringae*. A bioeficácia desses níveis tão baixos demonstra sinergia quando combinados com fungicidas/bactericidas convencionais para esses organismos-alvo.

Exemplo 286 - Mancha foliar de *Alternaria*

15 Para demonstrar a eficácia das composições bioativas em plantas vivas, foi feito um estudo comparativo que compara a eficácia de uma composição bioativa de acordo com a presente invenção com dois produtos comerciais, Eagle 40WP, um fungicida baseado em miclobutanil (40% do peso) 20 disponível por "Dow AgroSciences LLC of Indianapolis", IN, EUA, e Scala SC, um fungicida baseado em pirimetanil (54,6%

do peso) disponível por "Bayer CropScience LP of Research Triangle Park", NC, EUA. Foram feitas avaliações adicionais para avaliar o potencial para sinergia entre as composições da invenção bioativas e Eagle 40WP. A composição bioativa
5 de acordo com a presente invenção era composta por uma solução aquosa 16% de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal na solução, lauroil sarcosinato de sódio 0,25% e lauril
10 sulfato de sódio 0,32% (MI6). Essa solução foi diluída em taxas de 40:1 e 20:1 para aplicação às plantas fornecendo, dessa forma, uma solução contendo aproximadamente 5 ppm e aproximadamente 10 ppm de cada metal quando pulverizada.

Cortes enraizados de *Pittosporum tobira* "Wheeleri"
15 foram plantados em potes padronizados de 10,16 cm contendo Sunshine Mix N° 1 e fertilizados com meia colher de chá de Osmocote Plus 15-9-12. As plantas foram colocadas em uma estufa aquecida com uma tela de estufa cobrindo o topo e as laterais, e irrigadas de acordo com a necessidade. Após 44
20 dias, as plantas foram tratadas com os vários tratamentos antifúngicos - 12 plantas foram tratadas com cada tratamento. Posteriormente, as plantas foram colocadas em bolsas individuais de plástico transparente (alta umidade) na estufa pela duração do estudo. As plantas foram
25 irrigadas por baixo usando uma bancada de irrigação para assegurar que não haveria aplicação de água às folhas durante o experimento. As plantas foram subsequente-mente inoculadas por pulverização com uma suspensão de esporos de uma cultura de *Alternaria pittospori* misturada com água
30 esterilizada 4 dias após o tratamento inicial. Os

tratamentos foram re-aplicados 7 dias e 17 dias após a inoculação. Todos os tratamentos foram aplicados por spray até que as superfícies das folhas das plantas estivessem totalmente úmidas (começassem a pingar). Dois conjuntos de plantas foram usados como controles positivos e negativos: o primeiro conjunto foi tratado somente com água (Tratamento A) e não foi inoculado. O segundo conjunto também foi tratado somente com água, mas também foi inoculado ao mesmo tempo em que os outros. As formulações específicas para cada um dos tratamentos foram como apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19

Tratamento	Composição	Diluição
A	Água - não inoculada	
B	Água - inoculada	
C	MI6	6,25 ml/250 ml de água
D	MI6	12,5 ml/250 ml de água
E	MI6/Eagle 40WP	6,25 ml/250 ml de água// 42,52 g/378,54 l de água
F	MI6/Eagle 40WP	6,25/250 ml de água// 85,04 g/378,54 l de água
G	MI6/Eagle 40WP	12,5 ml/250 ml de água//

		42,52 g/378,54 l de água
H	Eagle 40WP	42,52* g/378,54 l de água
I	Eagle 40WP	85,04 g/378,54 l de água
J	Scala	255,17* g/378,54 l de água

* taxas de aplicação recomendadas pelo fabricante

Seis dias após o segundo tratamento, as plantas foram avaliadas quanto à queima das folhas por *Alternaria* por inspeção visual. Os resultados da avaliação da mancha foliar foram como apresentadas na Tabela 20. Como observado na Tabela 20, aquelas plantas tratadas com a menor concentração da composição bioativa (com aproximadamente 5 ppm de cada íon metálico - Tratamento C) ainda exibiam uma queda de quase 50% na formação de manchas foliares. A duplicação da composição bioativa (aproximadamente 10 ppm de cada íon metálico - Tratamento D) reduziu as manchas foliares em mais de 75%. Resultados aproximadamente similares foram encontrados com as duas diluições do fungicida comercial Eagle 40WP com a concentração menor (Tratamento H), reduzindo as manchas foliares em torno de 30%, enquanto a concentração maior (Tratamento I) reduziu as manchas foliares em 80%. A combinação das duas gerou uma melhora acentuada com, curiosamente, a combinação das duas menores concentrações fornecendo inibição quase completa da manifestação de mancha foliar. O outro fungicida comercial, Scala SC, não gerou inibição, e pareceu promover a manifestação de mancha foliar.

Tabela 20

Tratamento	N° da Planta												Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0
B.	4	5	0	15	35	20	40	15	10	25	30	20	18,2
C.	0	0	0	0	0	5	35	35	40	0	0	0	9,6
D.	0	1	0	0	5	0	0	0	0	5	10	30	4,2
E.	0	0	0	0	0	1	0	0	5	0	0	0	0,5
F.	0	0	0	0	0	0	25	0	0	5	10	0	3,3
G.	0	0	0	0	0	0	0	15	10	0	0	0	2,1
H.	0	0	0	5	10	0	30	35	40	10	10	15	12,9
I.	2	0	0	0	0	0	10	25	5	0	0	0	3,5
J.	25	25	10	5	15	25	30	0	40	40	40	20	22,9

Onze dias após o último tratamento, a gravidade da doença foi mais uma vez avaliada. No entanto, em função do número de manchas que tornou a avaliação numérica impossível, a gravidade da doença foi registrada com a utilização da seguinte escala: 1 - sem doença, 2 - discreta, 3 - moderada, 4 - grave até 5 - morte da planta. Os resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21

Tratamento	N° da Planta												Média
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A.	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,1 a
B.	2,5	2,5	1	4	3,5	3	4	2	2	3	3	3,5	2,8 c
C.	1	1	1	1	1	2	2	2,5	2,5	2	2	1	1,6 a
D.	1	1	2	1	2	1	1	1	1	1	2	2,5	1,4 a
E.	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1,2 a
F.	1	2	2	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1,3 a

G.	1	1	1	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1,2 a
H.	2	2	1	2,5	2	2	2,5	3	3	2	2,5	2,5	2,2 b
I.	2,5	1	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2	1,7 a
J.	3,5	4	3	3	3	4	3,5	2,5	4	4	4	4	3,5 d

Como mostrado na Tabela 21, as composições bioativas de acordo com a presente invenção forneceram excelente proteção contra mancha foliar, com aquelas plantas tratadas no maior nível e em combinação com o fungicida comercial Eagle 40WP mostrando aproximadamente o mesmo nível de doença que aquelas que nem foram inoculadas. Por outro lado, o Eagle isoladamente, mesmo na taxa de aplicação recomendada, mostrou-se menos eficaz do que a composição bioativa. Finalmente, o Scala mais uma vez não demonstrou nenhuma eficácia e, na verdade, mostrou-se mais prejudicial. Suspeitou-se que as plantas tratadas com Scala apresentaram tanto mancha foliar doença quanto fitotoxidade. Nenhuma das plantas tratadas com a composição bioativa ou com o fungicida comercial Eagle mostrou evidências de fitotoxidade.

Exemplo 287 - Queima bacteriana (*fire blight*) em maçãs ácidas

Foi feito um estudo da bioeficácia das várias composições agroquímicas, incluindo soluções ácidas bioativas e misturas destas com um agroquímico antibiótico, para avaliar sua bioeficácia contra queima bacteriana em maçãs ácidas. O estudo foi realizado em árvores de maçã ácida Snow Drift de cinco anos de idade, com cada uma das composições sendo aplicada a dez árvores em dois subconjuntos de cinco árvores, quatro vezes diferentes: em 100% de fluorescência - dia 1, uma segunda aplicação foi

feita no dia 4, uma terceira no dia 11 e um tratamento final no dia 19. As árvores foram inoculadas com *E. amilovora* 153N em uma concentração de 4×10^6 células por mililitro no dia 1, após secagem do tratamento, com a
 5 inoculação sendo repetida no dia 13. A avaliação quanto à queima bacteriana foi completada em 100 flores para cada um dos subconjuntos no dia 12, dia 19 e dia 27. Adicionalmente, a incidência de infecção do broto e o comprimento dos cancos foram avaliados no dia 63. Os
 10 resultados são mostrados na Tabela 22.

As composições de teste foram preparadas por formação de soluções dos agentes bioativos. Duas diluições diferentes do bioativo MI2 foram avaliadas; a primeira empregando 25 ml/l de água (5 ppm de cada metal) e a
 15 segunda 50 ml/l de água (10 ppm de cada metal). Um produto de estreptomicina (17% concentrado) foi diluído em uma taxa de 58,72 g/l (200 ppm). Finalmente, hidróxido de cobre foi diluído em uma taxa de 119,8 g/l. Cada uma das composições e misturas foi aplicada em uma taxa de 189,3 l por acre. Os
 20 testes específicos e os resultados por eles obtidos são mostrados na Tabela 22. Os resultados são apresentados como a média das contagens.

Tabela 22

Bioativo	Taxa (por acre)	Incidência de florescência			Incidência de brotos	Tamanho do cancro (cm)
		12	19	27		
Dia		12	19	27	63	63
MI2 ^a	4,723 l/a	0,2	5,5	16,5	8,8	40,0

MI2	9,445 l/a	1,7	2,2	6,0	4,8	19,8
Hidróxido de cobre ^b	2,27 kg/a	3,1	2,2	9,0	1,0	0,0
Estrepto- micina ^c	222,26 g/a	1,8	4,8	3,09	1,2	0,0
MI2 + Estrepto- micina	4,723/a 222,26 g/a	1,3	1,7	4,3	1,0	26,0
Controle (não tratada)	-	7,0	8,5	31,7	7,6	22,4

a. solução aquosa 16% p/p de ácido cítrico que possui nela dissolvidos citrato de prata, citrato de cobre e citrato de zinco, cada um adicionado em uma quantidade para fornecer 200 ppm de cada metal, junto com lauroil sarcosinato de sódio 0,25% e lauril sulfato de sódio 0,32%.

b. hidróxido de cobre concentrado 53% p/p

c. estreptomycina 17% p/p

Como observado na Tabela 22, todas as composições testadas apresentaram menos flores infectadas quando comparadas com o controle. A combinação da solução ácida MI2 com estreptomycina teve um melhor desempenho do que o bioativo isoladamente. Uma resposta em uma taxa significativa foi observada entre as duas composições MI2: com a solução de 10 ppm tendo um desempenho significativamente melhor do que a solução de 5 ppm. A incidência de destruição de

brotos foi grandemente reduzida pelo hidróxido de cobre, estreptomicina e combinação de estreptomicina/MI2, e houve uma melhora modesta com a solução mais concentrada de MI2. Somente a
5 estreptomicina e o hidróxido de cobre pareceram evitar o cancro, enquanto cancros mensuráveis foram observados com todas as composições que contêm solução ácida bioativa. Mesmo assim, esses resultados mostram um benefício acentuado das
10 soluções ácidas bioativas isoladamente ou em combinação com estreptomicina. Mais importante, deve-se observar que até mesmo a composição MI2 com concentração mais elevada, a de 10 ppm de cada metal, um total de 30 ppm de metais, é
15 tímida em comparação com os mais de 50.000 ppm de cobre na solução de hidróxido de cobre. Em essência, cada aplicação do hidróxido de cobre libera quase 1.000 g de cobre no ambiente, comparado com menos de 2 gramas de qualquer metal
20 liberados pela composição MI2 com concentração mais elevada.

Embora a presente invenção tenha sido descrita com relação às modalidades e aos exemplos específicos apresentados anteriormente,
25 deve-se observar que outras modalidades que utilizem o conceito da presente invenção são possíveis, sem se afastar do escopo da invenção. A presente invenção é definida pelos elementos reivindicados e por qualquer e todas as
30 modificações, variações ou equivalentes que se

enquadrem no espírito e no escopo dos princípios subjacentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de concentrado agroquímico bioativo, caracterizada por compreender uma mistura seca íntima, substancialmente homogênea, de: a) um agroquímico ativo
5 bioativo convencional ou formulação na forma sólida e b) uma composição ácida bioativa na forma sólida que compreende um ácido e pelo menos uma fonte de pelo menos um íon metálico antimicrobiano, o referido ácido estando presente em pelo menos 40 por cento do peso e em um nível
10 que representa um excesso molar de pelo menos 2 vezes, em relação aos íons metálicos antimicrobianos da fonte, a referida composição bioativa, quando diluída em um solvente até um ponto em que a quantidade de íon metálico é de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon metálico
15 antimicrobiano, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, com base nos íons metálicos antimicrobianos da composição ácida bioativa, possui um pH de menos que 6.

2. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, quando o concentrado é diluído para uso, o agroquímico ativo bioativo convencional
20 está presente em sua quantidade convencional ou menos.

3. Concentrado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo
25 convencional é um fungicida e é uma amida, acil aminoácido, anilida, benzanilida, furanilida, sulfonanilida, bezamida, furamida, fenil sulfamida, sulfonamida, valinamida, antibiótico, estrobilurina, cloroneb, clorotalonil, diclorobenil, dicloran, PCNB, benzimidazol, bezotiazol,
30 difenil em ponte, carbamato, benzimidazoilcarbamato,

carbanilato, conazol, imidazol, triazol, cobre, dicarboximida, diclorofenil dicarboximida, ftalimida, dinitrofenol, ditiocarbamato, ditiocarbamato cíclico, ditiocarbamato polimérico, imidazol, mercúrico inorgânico, organomercúrio, morfolino, organofósforo, organotina, oxatiina, oxazol, polissulfeto, pirazol, piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, quinona, quinoxalina, tiazol, tiocarbamato, tiofeno, triazina, triazol, uréia ou fungicida de borato; desde que, quando o fungicida convencional também incorpora metais ou íons metálicos antimicrobianos, o peso ou a quantidade deste não é incluído quando se considera a constituição da composição ácida bioativa.

4. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é uma estrobilurina, um ditiocarbamato, um fungicida de triazol ou um derivado destes.

5. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é estrobilurina, mancozeb ou miclobutanil.

6. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4 ou 5, caracterizado ainda por compreender aditivos agroquímicos bioativos convencionais em quantidades concentradas.

7. Concentrado, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que os aditivos convencionais são aditivos fungicidas selecionados de colóides protetores, adjuvantes, estabilizantes, aglutinantes,

espressantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetração, agentes anticongelamento, agentes antiespuma, agentes formadores de espuma, óleos para pulverização, inibidores da corrosão, tensoativos, enchimentos, agentes
5 umidificantes, agentes dispersantes, emulsificantes, protetores de chuva, e corantes e outros ingredientes ativos conhecidos que possuem propriedades pesticidas ou relacionadas ao crescimento de plantas, ou ambas.

8. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que o ácido está presente em uma quantidade de 40 a 80 por cento do peso, com base na composição ácida bioativa.

9. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1 ou 8, caracterizado pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 5 vezes em relação ao(s) íon(s) metálico(s) da composição ácida bioativa.

10. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
20 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o concentrado é solúvel em água ou em um solvente com base aquosa, e a diluição é feita em água ou em um solvente com base aquosa.

11. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
25 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que os componentes da composição ácida bioativa são pós secos e o concentrado é preparado por mistura a seco dos pós.

12. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10,

caracterizado pelo fato de que a composição ácida bioativa é preparada por formação de uma solução homogênea do ácido e fonte de íon metálico em um solvente volátil e evaporação do solvente para deixar um bolo seco que é então triturado
5 antes da combinação com o agroquímico ativo bioativo convencional.

13. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo
10 convencional, o ácido e a fonte de íon metálico são todos solúveis no mesmo solvente volátil, e o concentrado é criado por formação de uma solução homogênea do agroquímico ativo bioativo, do ácido e da fonte de íon metálico antimicrobiano no solvente, evaporação do solvente para
15 deixar um bolo seco.

14. Concentrado, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o solvente é água.

15. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou
20 14, caracterizado pelo fato de que a fonte de íon metálico consiste em um ou mais materiais que, na presença de água, atua como uma fonte de íons metálicos antimicrobianos.

16. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
25 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o íon metálico antimicrobiano é um metal de transição antimicrobiano ou um metal pobre antimicrobiano.

17. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
30 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que os íons

metálicos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre, zinco, mercúrio, estanho, ferro, ouro, chumbo, bismuto, cádmio, cromo e tálio e combinações de quaisquer dois ou mais desses íons.

5 18. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que os íons metálicos antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, íons de cobre, íons de zinco,
10 uma combinação íons de prata e de cobre, uma combinação de íons de prata e de zinco, uma combinação de íons de cobre e de zinco e uma combinação de íons de prata, de cobre e de zinco.

 19. Concentrado, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido fraco ou moderado hidrossolúvel.

 20. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13,
20 14, 15, 16, 17, 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que o ácido possui um pKa de pelo menos 1 em água.

 21. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 ou 20, caracterizado pelo fato de
25 que o ácido possui um pKa de pelo menos 1,5 em água.

 22. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que o ácido e a fonte de íon metálico são solúveis em óleo ou em um solvente lipofílico,
30 e a diluição na determinação do pH é feita no referido óleo

ou solvente lipofílico.

23. Concentrado bioativo de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 ou 22, caracterizado ainda por compreender pelo menos um tensoativo que, quando o concentrado é diluído até um nível em que a concentração do íon metálico seja de 500 ppm ou menos, aumenta a bioeficácia da composição, quando comparada com a solução sem o tensoativo.

24. Concentrado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que o pH é de 1,5 a 5 no estado diluído.

25. Solução de concentrado agroquímico ativo bioativo, caracterizada por compreender: a) uma solução ácida concentrada e pelo menos um íon metálico antimicrobiano ou uma fonte de íon metálico antimicrobiano total ou parcialmente dissolvida na referida solução ácida e b) um ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional dissolvido ou miscível com a solução ácida concentrada ou um solvente miscível com a solução ácida, em que a concentração do ácido da solução ácida é de pelo menos cerca de 40 por cento do peso ácido e o ácido está presente um nível que é um excesso molar de pelo menos 2 vezes, em relação ao(s) íon(s) metálico(s), e em que, quando a solução ácida concentrada é diluída com água até um ponto em que a quantidade de íon metálico seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon metálico antimicrobiano, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, a solução ácida diluída possui um pH de

menos que 6.

26. Solução, de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de que, quando o concentrado é diluído para uso, o agroquímico ativo bioativo convencional
5 está presente em sua quantidade convencional ou menos.

27. Solução, de acordo com a reivindicação 25 ou 26, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é fungicida e é uma amida, acil aminoácido, anilida, benzanilida, furanilida, sulfonanilida, bezamida,
10 furamida, fenil sulfamida, sulfonamida, valinamida, antibiótico, estrobilurina, cloroneb, clorotalonil, diclorobenil, dicloran, PCNB, benzimidazol, bezotiazol, difenil em ponte, carbamato, benzimidazoilcarbamato, carbanilato, conazol, imidazol, triazol, cobre,
15 dicarboximida, diclorofenil dicarboximida, ftalimida, dinitrofenol, ditiocarbamato, ditiocarbamato cíclico, ditiocarbamato polimérico, imidazol, mercúrico inorgânico, organomercúrio, morfolino, organofósforo, organotina, oxatiina, oxazol, polissulfeto, pirazol, piridina,
20 pirimidina, pirrol, quinolina, quinona, quinoxalina, tiazol, tiocarbamato, tiofeno, triazina, triazol, uréia ou fungicida de borato; desde que, quando o fungicida convencional também incorpora metais ou íons metálicos antimicrobianos, o peso ou a quantidade deste não é
25 incluído quando se considera a constituição da composição bioativa.

28. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26 ou 27, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é uma
30 estrobilurina, um ditiocarbamato, um fungicida de triazol

ou um derivado destes.

29. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27 ou 28, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é
5 estrobilurina, mancozeb ou miclobutanil.

30. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28 ou 29, caracterizada ainda por compreender aditivos agroquímicos bioativos convencionais em quantidades concentradas.

10 31. Solução, de acordo com a reivindicação 30, caracterizada pelo fato de que os aditivos são aditivos fungicidas convencionais selecionados de colóides protetores, adjuvantes, estabilizantes, aglutinantes, espessantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetração,
15 agentes anticongelamento, agentes antiespuma, agentes formadores de espuma, óleos para pulverização, inibidores da corrosão, tensoativos, enchimentos, agentes umidificantes, agentes dispersantes, emulsificantes, protetores de chuva, e corantes e outros ingredientes
20 ativos conhecidos que possuem propriedades pesticidas ou relacionadas ao crescimento de plantas, ou ambas.

32. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30 ou 31, caracterizada pelo fato de que a solução ácida possui uma concentração de
25 cerca de 40 até cerca de 80 por cento do peso.

33. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 ou 32, caracterizada pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 5 vezes em relação ao(s) íon(s)
30 metálico(s).

34. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32 ou 33, caracterizada pelo fato de que a solução ácida é uma solução aquosa ou de base aquosa.

5 35. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33 ou 34, caracterizada pelo fato de que a fonte de íon metálico consiste em um ou mais materiais que, na presença de água ou de um solvente com base aquosa, atua como uma fonte de
10 íons metálicos antimicrobianos.

36. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 ou 35, caracterizada pelo fato de que o íon metálico antimicrobiano é um íon de metal de transição
15 antimicrobiano ou um íon de metal pobre antimicrobiano.

37. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 ou 35, caracterizada pelo fato de que os íons metálicos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre,
20 zinco, mercúrio, estanho, ferro, ouro, chumbo, bismuto, cádmio, cromo e tálio e combinações de quaisquer dois ou mais desses íons.

38. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 ou
25 35, caracterizada pelo fato de que os íons metálicos antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, íons de cobre, íons de zinco, uma combinação íons de prata e de cobre, uma combinação de íons de prata e de zinco, uma combinação de íons de cobre e de zinco e uma
30 combinação de íons de prata, de cobre e de zinco.

39. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25 até 38, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido fraco ou moderado hidrossolúvel ou miscível em água.

5 40. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 ou 38, caracterizada pelo fato de que o ácido possui um pKa de pelo menos 1 em água.

10 41. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37 ou 38, caracterizada pelo fato de que o ácido possui um pKa de pelo menos 1,5 em água.

15 42. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 ou 41, caracterizada ainda por compreender pelo menos um tensoativo que, quando o concentrado é diluído até um nível em que a concentração do íon metálico seja de 500 ppm ou menos, no caso de um único íon metálico antimicrobiano, ou de 1.000 ppm ou menos, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos, aumenta a bioeficácia da composição, quando comparada com a solução sem o tensoativo.

25 43. Solução, de acordo com qualquer uma das reivindicações 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 ou 42, caracterizada pelo fato de que o pH da solução ácida é de 1,5 a 5 no estado diluído.

30 44. Composição agroquímica bioativa dispersível, caracterizada por compreender: a) um ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional em forma de partícula e b) uma partícula transportadora sólida que foi tratada com

uma solução ácida bioativa que possui um pH de menos que 6 e que compreende um ácido e pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano, o referido ácido presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, e a concentração de íon metálico antimicrobiano na solução ácida é de cerca de 1 ppm até cerca de 500 ppm, no caso de um único íon metálico antimicrobiano, ou de cerca de 2 até cerca de 1.000 ppm, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos.

10 45. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 44, caracterizada pelo fato de que o veículo sólido é um material de enchimento orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, capaz de ser umedecido pela solução ácida.

15 46. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44 ou 45, caracterizada pelo fato de que o veículo é selecionado de minerais naturais do solo como, por exemplo, caulins, argilas, talco, cal, carbonato de cálcio, quartzo, atapulgita, montmorilonita, bentonita ou
20 terras diatomáceas; minerais sintéticos como, por exemplo, sílica, alumina ou silicatos como, por exemplo, silicatos de alumínio ou magnésio; enchimentos sólidos que são adequados para grânulos como, por exemplo, pedras naturais, trituradas ou quebradas como, por exemplo, calcitas,
25 mármore, pedra-pomes, sepiolita ou dolomita; grânulos sintéticos de farinhas inorgânicas ou orgânicas; grânulos de material orgânico como, por exemplo, serragem, casca de coco, espiga ou envelope de milho, ou caule de tabaco; *kieselguhr*; fosfato tricálcico; cortiça em pó ou negro de
30 fumo adsorvente; polímeros hidrossolúveis, resinas ou

ceras; e fertilizantes sólidos, tais como sais de amônio.

47. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45 ou 46, caracterizada pelo fato de que todas ou uma parte das partículas do ativo ou
5 formulação de agroquímico bioativo convencional serve como as partículas transportadoras.

48. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46 ou 47, caracterizada pelo fato de que o solvente da solução ácida é água ou um
10 solvente com base aquosa.

49. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47 ou 48, caracterizada pelo fato de que a partícula transportadora é tratada com a solução ácida e então se permite que o solvente evapore.

15 50. Composição agroquímica bioativa dispersível em forma de partículas, caracterizada por compreender: a) um ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional, b) um ácido, e c) pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano, tudo em forma de partículas, em que quando
20 em um solvente para o ácido e fonte de íon metálico, a composição possui um pH de menos que 6, o ácido está presente em um excesso molar em relação aos íons metálicos antimicrobianos, e a concentração de íon metálico antimicrobiano na solução ácida assim formada é de cerca de
25 1 ppm até cerca de 500 ppm, no caso de um único íon metálico antimicrobiano, ou de cerca de 2 até cerca de 1.000 ppm, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos.

51. Composição agroquímica, de acordo com a
30 reivindicação 50, caracterizada ainda por compreender um ou

mais enchimentos ou diluentes sólidos com os quais o ácido e a fonte de íon metálico antimicrobiano são pré-compostos e triturados em grânulos que são então combinados com as partículas do ativo ou da formulação de agroquímico bioativo convencional.

52. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50 ou 51, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido fraco ou moderado que possui um pKa de pelo menos 1.

53. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50 ou 51, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido fraco ou moderado que possui um pKa de pelo menos 1,5.

54. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 ou 52, caracterizada pelo fato de que a solução ácida possui um pH de 1,5 a 5 e o ácido está presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, de pelo menos 2 vezes.

55. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52 ou 53, caracterizada pelo fato de que a solução ácida possui uma concentração de ácido de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento do peso, e o referido ácido está presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, de pelo menos 2 vezes.

56. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 ou 55, caracterizada pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 5 vezes.

57. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 ou 55, caracterizada pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 10 vezes.

5 58. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56 ou 57, caracterizada pelo fato de que a solução ácida possui uma concentração de cerca de 0,1 até cerca de 4 por cento do peso.

10 59. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57 ou 58, caracterizada pelo fato de que o íon metálico antimicrobiano é um íon de um metal de transição antimicrobiano ou um metal pobre antimicrobiano.

15 60. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58 ou 59, caracterizada pelo fato de que os íons metálicos antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre, zinco, mercúrio, estanho, ferro, ouro, chumbo, bismuto, cádmio, cromo e
20 tálio e combinações de quaisquer dois ou mais desses íons.

61. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, ou 60, caracterizada pelo fato de
25 que os íons metálicos antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, íons de cobre, íons de zinco, uma combinação íons de prata e de cobre, uma combinação de íons de prata e de zinco, uma combinação de íons de cobre e de zinco e uma combinação de íons de prata,
30 de cobre e de zinco.

62. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 ou 61, caracterizada pelo fato de que o íon antimicrobiano na solução ácida está presente em uma concentração de 1 ppm até 300 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico estiver presente, a concentração total dos referidos íons metálicos na solução ácida será de 2 ppm até 500 ppm.

63. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 ou 61, caracterizada pelo fato de que o íon antimicrobiano na solução ácida está presente em uma concentração de 2 ppm até 100 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico estiver presente, a concentração total dos referidos íons metálicos na solução ácida será de 2 ppm até 300 ppm.

64. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60 ou 61, caracterizada pelo fato de que o íon antimicrobiano na solução ácida está presente em uma concentração de 5 ppm até 50 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico estiver presente, a concentração total dos referidos íons metálicos na solução ácida será de 5 ppm até 150 ppm.

65. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58 ou 59, caracterizada pelo fato de que a fonte de íon metálico antimicrobiano está total ou parcialmente dissolvida ou solubilizada na solução ácida, e é selecionada de sais metálicos antimicrobianos, complexos

de troca iônica de íon metálico antimicrobiano e vidros solúveis que contêm íon metálico antimicrobiano.

66. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 5 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64 ou 65, caracterizada ainda por compreender de cerca de 0,001 até cerca de 3 por cento do peso de pelo menos um tensoativo que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou 10 com a função destas.

67. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 66, caracterizada pelo fato de que, quando a partícula transportadora é tratada com uma solução ácida, o tensoativo é um componente da solução ácida.

15 68. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 66 ou 67, caracterizada pelo fato de que o (pelo menos) um tensoativo é um tensoativo aniônico, um tensoativo não iônico ou um tensoativo anfotérico.

20 69. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 66 ou 67, caracterizada pelo fato de que é empregada uma combinação de dois ou mais tensoativos, cada tensoativo individualmente um tensoativo aniônico, um tensoativo não iônico ou um tensoativo anfotérico.

25 70. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 66, 67, 68 ou 69, caracterizada pelo fato de que os tensoativos são selecionados do grupo que consiste em sulfonatos, sulfatos, sulfossuccinatos, sarcosinatos, mono e diglicerídeos, óxidos de amina, éter carboxilatos, betaínas, sulfobetainas e glicinatos.

30 71. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma

das reivindicações 66, 67, 68 ou 69, caracterizada pelo fato de que os tensoativos são selecionados do grupo que consiste em sulfonatos, sulfatos, sulfossuccinatos, sarcosinatos e óxidos de amina.

5 72. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70 ou 71, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido carboxílico.

10 73. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70 ou 71, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido mineral.

15 74. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72 ou 73, caracterizada pelo fato de que o ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional é um agente
20 que possui atividade fungicida.

 75. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73 ou 74, caracterizada pelo fato de que o
25 agroquímico ativo bioativo convencional é uma amida, acil aminoácido, anilida, benzanilida, furanilida, sulfonanilida, bezamida, furamida, fenil sulfamida, sulfonamida, valinamida, antibiótico, estrobilurina, cloroneb, clorotalonil, diclorobenil, dicloran, PCNB,
30 benzimidazol, bezotiazol, difenil em ponte, carbamato,

benzimidazoilcarbamato, carbanilato, conazol, imidazol, triazol, cobre, dicarboximida, diclorofenil dicarboximida, ftalimida, dinitrofenol, ditiocarbamato, ditiocarbamato cíclico, ditiocarbamato polimérico, imidazol, mercúrico
5 inorgânico, organomercúrio, morfolino, organofósforo, organotina, oxatiina, oxazol, polissulfeto, pirazol, piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, quinona, quinoxalina, tiazol, tiocarbamato, tiofeno, triazina, triazol, uréia ou fungicida de borato; desde que, quando o
10 fungicida convencional também incorpora metais ou íons metálicos antimicrobianos, o peso ou a quantidade destes não é incluído quando se considera a constituição da solução ácida bioativa.

76. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma
15 das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73 ou 74, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é uma estrobilurina, um ditiocarbamato, um fungicida de triazol
20 ou um derivado destes.

77. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73 ou 74, caracterizada pelo fato de que o
25 agroquímico ativo bioativo convencional é estrobilurina, mancozeb ou miclobutanil.

78. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69,
30 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76 ou 77, caracterizada pelo fato

de que o agroquímico ativo bioativo convencional está presente em uma quantidade pela qual, quando a composição agroquímica é aplicada, o agroquímico ativo bioativo convencional é aplicado em uma quantidade convencional.

5 79. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77 ou 78, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo é um fungicida e a
10 eficácia antifúngica é aprimorada, quando comparada com o fungicida convencional ou solução bioativa isoladamente.

 80. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69,
15 70, 71 ou 72, caracterizada ainda por compreender one ou mais aditivos agroquímicos não bioativos convencionais em quantidades convencionais.

 81. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 80, caracterizada pelo fato de que os
20 aditivos são aditivos fungicidas selecionados de adjuvantes, estabilizantes, aglutinantes, óleos para pulverização, agentes umidificantes, agentes dispersantes, emulsificantes, tensoativos, enchimentos, protetores de chuva, e corantes e outros ingredientes ativos conhecidos
25 que possuem propriedades relacionadas ao crescimento de plantas.

 82. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69,
30 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80 ou 81,

caracterizada pelo fato de que a solução bioativa é eficaz na morte ou na inibição do crescimento ou proliferação de fungos, a referida eficácia sendo indicada pela habilidade da solução bioativa para inibir o crescimento de
5 *Saccharomycetes cerevisiae*.

83. Método de inibição do crescimento de fungos em produtos de horticultura, o referido método caracterizado por compreender a aplicação da Composição agroquímica, de qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50,
10 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82 ou 83 às superfícies ou às plantas a serem tratadas em uma taxa pela qual a quantidade de íons metálicos antimicrobianos derivados da solução ácida que está sendo
15 aplicada é de cerca de 500 gramas ou menos por acre.

84. Método, de acordo com a reivindicação 83, caracterizado pelo fato de que a taxa é tal que a quantidade de agente antimicrobiano derivado da solução ácida a ser aplicada é de cerca de 1 grama até cerca de 250
20 gramas por acre.

85. Método, de acordo com a reivindicação 83, caracterizado pelo fato de que a taxa é tal que a quantidade de agente antimicrobiano derivado da solução ácida a ser aplicada é de cerca de 5 gramas até cerca de
25 250 gramas acre.

86. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 83, 84 ou 85, caracterizado pelo fato de que a composição é aplicada ao campo antes ou depois do plantio, mas antes da emergência da safra.

30 87. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 83, 84 ou 85, caracterizado pelo fato de que a composição é aplicada às plantas ou árvores.

88. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 83, 84, 85, 86 ou 87, caracterizado pelo
5 fato de que os dois componentes da composição agroquímica bioativa são aplicados individualmente, concomitante ou seqüencialmente.

89. Método de inibição do crescimento de fungos em sementes, o referido método caracterizado por compreender a
10 aplicação da Composição agroquímica, de qualquer uma das reivindicações 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80 ou 81 às sementes.

90. Composição agroquímica bioativa líquida,
15 caracterizada por compreender: a) um ativo ou formulação de agroquímico bioativo convencional e b) uma solução ácida que compreende um solvente, um ácido e pelo menos uma fonte de íon metálico antimicrobiano, o referido ácido e a referida fonte de metal antimicrobiano sendo total ou
20 parcialmente solúvel no solvente, em que a composição líquida possui um pH de menos que 6 e em que o ácido está presente em um excesso molar em relação aos íons metálicos antimicrobianos, e a concentração de íon metálico antimicrobiano é de cerca de 1 ppm até cerca de 500 ppm, no
25 caso de um único íon metálico antimicrobiano, ou de 2 ppm até 1.000 ppm, no caso de múltiplos íons metálicos antimicrobianos.

91. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 90, caracterizada pelo fato de que o ácido é
30 um ácido fraco ou moderado que possui um pKa de pelo menos

1.

92. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 90, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido fraco ou moderado que possui um pKa de pelo menos 1,5.

93. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91 ou 92, caracterizada pelo fato de que as composições líquidas possuem um pH de 1,5 a 5 e o ácido está presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, de pelo menos 2 vezes.

94. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91 ou 92, caracterizada pelo fato de que a concentração de ácido da solução ácida é de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento do peso, e o referido ácido está presente em um excesso molar, em relação aos íons metálicos antimicrobianos, de pelo menos 2 vezes.

95. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93 ou 94, caracterizada pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 5 vezes.

96. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93 ou 94, caracterizada pelo fato de que o ácido está presente em um excesso molar de pelo menos 10 vezes.

97. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95 ou 96, caracterizada pelo fato de que a concentração de ácido da solução ácida é de cerca de 0,1 até cerca de 4 por cento do peso.

98. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma

das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96 ou 97, caracterizada pelo fato de que o íon metálico antimicrobiano é um íon de um metal de transição antimicrobiano ou um metal pobre antimicrobiano.

5 99. Composição antimicrobiana de qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97 ou 98, caracterizada pelo fato de que os íons metálicos antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, cobre, zinco, mercúrio, estanho, ferro,
10 ouro, chumbo, bismuto, cádmio, cromo e tálio e combinações de quaisquer dois ou mais desses íons.

100. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 ou 99, caracterizada pelo fato de que os íons metálicos
15 antimicrobianos são selecionados do grupo que consiste em íons de prata, íons de cobre, íons de zinco, uma combinação íons de prata e de cobre, uma combinação de íons de prata e de zinco, uma combinação de íons de cobre e de zinco e uma combinação de íons de prata, de cobre e de zinco.

20 101. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 ou 100, caracterizada pelo fato de que o íon antimicrobiano está presente em uma concentração de 1 ppm até 300 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico
25 estiver presente, a concentração total dos referidos íons metálicos seja de 2 ppm até 500 ppm.

102. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 ou 100, caracterizada pelo fato de que o íon
30 antimicrobiano está presente em uma concentração de 2 ppm

até 100 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico estiver presente, a concentração total dos referidos íons metálicos seja de 2 ppm até 300 ppm.

103. Composição agroquímica, de acordo com qualquer
5 uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 ou 100, caracterizada pelo fato de que o íon antimicrobiano está presente em uma concentração de 5 ppm até 150 ppm, desde que, quando mais de um íon metálico estiver presente, a concentração total dos referidos íons
10 metálicos seja de 5 ppm até 50 ppm.

104. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102 ou 103, caracterizada pelo fato de que a fonte de íon metálico antimicrobiano é selecionada de sais
15 metálicos antimicrobianos, complexos de troca iônica de íon metálico antimicrobiano e vidros solúveis que contêm íon metálico antimicrobiano.

105. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98,
20 99, 100, 101, 102, 103 ou 104, caracterizada pelo fato de que a solução ácida ainda compreende de cerca de 0,001 até cerca de 3 por cento do peso de pelo menos um tensoativo que impacta ou interage com membranas da parede celular de microorganismos, especialmente micróbios patogênicos, ou
25 com a função destas.

106. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 105, caracterizada pelo fato de que o (pelo menos) um tensoativo é um tensoativo aniônico, um tensoativo não iônico ou um tensoativo anfotérico.

30 107. Composição agroquímica, de acordo com a

reivindicação 105, caracterizada pelo fato de que é empregada uma combinação de dois ou mais tensoativos, cada tensoativo individualmente um tensoativo aniônico, um tensoativo não iônico ou um tensoativo anfotérico.

5 108. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 105, 106 ou 107, caracterizada pelo fato de que os tensoativos são selecionados do grupo que consiste em sulfonatos, sulfatos, sulfossuccinatos, sarcosinatos, mono e diglicerídeos, óxidos de amina, éter
10 carboxilatos, betaínas, sulfobetaínas e glicinatos.

109. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 105, 106 ou 107, caracterizada pelo fato de que os tensoativos são selecionados do grupo que consiste em sulfonatos, sulfatos, sulfossuccinatos,
15 sarcosinatos e óxidos de amina.

110. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108 ou 109, caracterizada pelo fato de que o solvente é um solvente
20 volátil.

111. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109 ou 110, caracterizada pelo fato de que o solvente é água ou um
25 solvente com base aquosa.

112. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108 ou 109, caracterizada pelo fato de que o solvente é uma emulsão
30 água em óleo, com o ácido e os íons metálicos

antimicrobianos estando presentes pelo menos na fase aquosa.

113. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98,
5 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111 ou 112, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido carboxílico.

114. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98,
10 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111 ou 112, caracterizada pelo fato de que o ácido é um ácido mineral.

115. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98,
15 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113 ou 114, caracterizada pelo fato de que a composição é eficaz na morte ou na inibição do crescimento de fungos, a referida eficácia sendo indicada pela habilidade da composição para inibir o crescimento de
20 *Saccharomyces cerevisiae*.

116. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114 ou 115, caracterizada ainda por
25 compreender one ou mais aditivos ativos agroquímicos bioativos convencionais em quantidades convencionais.

117. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 116, caracterizada pelo fato de que os aditivos são aditivos fungicidas selecionados de colóides
30 protetores, adjuvantes, estabilizantes, aglutinantes,

espaesantes, agentes tixotrópicos, agentes de penetração, agentes anticongelamento, agentes antiespuma, agentes formadores de espuma, óleos para pulverização, inibidores da corrosão, tensoativos, enchimentos, agentes
 5 umidificantes, agentes dispersantes, emulsificantes, protetores de chuva, e corantes e outros ingredientes ativos conhecidos que possuem propriedades pesticidas ou relacionadas ao crescimento de plantas, ou ambas.

118. Composição agroquímica, de acordo com qualquer
 10 uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116 ou 117, caracterizada pelo fato de que o agroquímico ativo bioativo convencional é um fungicida ou composição fungicida.

119. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 118, caracterizada pelo fato de que o fungicida convencional é uma amida, acil aminoácido, anilida, benzanilida, furanilida, sulfonanilida, bezamida, furamida, fenil sulfamida, sulfonamida, valinamida,
 20 antibiótico, estrobilurina, cloroneb, clorotalonil, diclorobenil, dicloran, PCNB, benzimidazol, bezotiazol, difenil em ponte, carbamato, benzimidazoilcarbamato, carbanilato, conazol, imidazol, triazol, cobre, dicarboximida, diclorofenil dicarboximida, ftalimida,
 25 dinitrofenol, ditiocarbamato, ditiocarbamato cíclico, ditiocarbamato polimérico, imidazol, mercúrico inorgânico, organomercúrio, morfolino, organofósforo, organotina, oxatiina, oxazol, polissulfeto, pirazol, piridina, pirimidina, pirrol, quinolina, quinona, quinoxalina,
 30 tiazol, tiocarbamato, tiofeno, triazina, triazol, uréia ou

fungicida de borato; desde que, quando o fungicida convencional também incorpora metais ou íons metálicos antimicrobianos, o peso ou a quantidade destes não é incluído quando se considera a constituição da solução
5 ácida bioativa.

120. Composição agroquímica, de acordo com a reivindicação 118, caracterizada pelo fato de que o fungicida convencional é uma estrobilurina, um ditiocarbamato, um fungicida de triazol ou um derivado
10 destes.

121. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 118, 119 ou 120, caracterizada pelo fato de que o fungicida convencional é estrobilurina, mancozeb ou miclobutanil.

15 122. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 118, 119, 120 ou 121, caracterizada pelo fato de que o fungicida convencional está presente em uma quantidade pela qual, quando a composição agroquímica é aplicada, o fungicida convencional é aplicado em uma
20 quantidade convencional.

123. Composição agroquímica, de acordo com qualquer uma das reivindicações 118, 119, 120 ou 121, caracterizada pelo fato de que a eficácia antifúngica é aprimorada, quando comparada com o fungicida convencional ou solução
25 bioativa isoladamente.

124. Método de inibição do crescimento de fungos em produtos de horticultura, o referido método caracterizado por compreender a aplicação da Composição agroquímica, de qualquer uma das reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96,
30 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108,

109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119 ou
120 às superfícies ou às plantas a serem tratadas em uma
taxa pela qual a quantidade de íons metálicos
antimicrobianos que está sendo aplicada é de cerca de 500
5 gramas ou menos por acre.

125. Método, de acordo com a reivindicação 124,
caracterizado pelo fato de que a taxa é tal que a
quantidade de agente antimicrobiano a ser aplicada é de
cerca de 1 grama até cerca de 250 gramas por acre.

10 126. Método, de acordo com a reivindicação 124,
caracterizado pelo fato de que a taxa é tal que a
quantidade de agente antimicrobiano a ser aplicada é de
cerca de 5 gramas até cerca de 250 gramas acre.

127. Método, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 124, 125 ou 126, caracterizado pelo fato de
que a solução ácida e o agroquímico ativo bioativo são,
cada um, aplicados individualmente, concomitante ou
seqüencialmente.

128. Método de inibição do crescimento de fungos em
20 sementes, o referido método caracterizado por compreender a
aplicação da Composição agroquímica, de qualquer uma das
reivindicações 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100,
101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112,
113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122 ou 123 às
25 sementes, deixando-se que o solvente evapore.

RESUMO

COMPOSIÇÕES AGROQUÍMICAS BIOATIVAS E USO DAS MESMAS

Concentrados e composições agroquímicas bioativas com bioatividade aumentada que compreendem combinações de
5 soluções ácidas e ativos ou formulações agroquímicas bioativas convencionais.