



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

(11) PI 1008811-3 B1

(22) Data do Depósito: 03/02/2010

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: "FERTILIZANTES COMPREENDENDO UMA COMPOSIÇÃO DE POLIFOSFATO DE METAL MICRONUTRIENTE E SEU MÉTODO DE PRODUÇÃO"

(51) Int.Cl.: C05B 13/04; C05B 13/00; C05D 9/02

(52) CPC: C05B 13/04, C05B 13/00, C05D 9/02

(30) Prioridade Unionista: 03/02/2009 IN 184/KOL/2009, 21/10/2009 IN 1266/KOL/2009

(73) Titular(es): AGTEC INNOVATIONS, INC.

(72) Inventor(es): CHANDRIKA VARADACHARI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"FERTILIZANTE COMPREENDENDO UMA COMPOSIÇÃO DE POLIFOSFATO DE METAL MICRONUTRIENTE E SEU MÉTODO DE PRODUÇÃO"**.

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

5 O presente pedido reivindica o benefício, e prioridade, do Pedido de Patente Indiano número 184/KOL/2009 depositado em 3 de fevereiro de 2009 e do Pedido de Patente Indiano Número 1266/KOL/2009 depositado em 21 de outubro de 2009, cujos conteúdos são aqui incorporados a título de referência em sua totalidade.

10 CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se em geral a fertilizantes e, em particular, a um fertilizante contendo micronutriente de liberação lenta insolúvel em água, produzido através de polimerização incompleta de ortofosfato de metal.

15 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Micronutrientes são geralmente pensados ser formadores essenciais para plantas e animais. Tais micronutrientes podem incluir boro, cloro, cromo, cobalto, cobre, iodo, ferro, manganês, molibdênio, selênio e zinco. Fertilização de planta com micronutriente, sozinho ou em combinação
20 com nitrogênio, fósforo e fertilização com potassa, geralmente resulta em rendimentos de cultura melhores e alimento mais nutritivo.

Os fertilizantes contendo micronutrientes anteriores incluem sais de sulfato dos micronutrientes tais como sulfato de zinco, sulfato ferroso, sulfato de manganês e sulfato cuproso ou quelatos tais como
25 EDTA de zinco, EDTA de ferro e EDTA de cobre. Esses compostos solúveis em água, no entanto, podem ser lixiviados do solo e contaminar corpos de água. Outros fertilizantes contendo micronutriente solúveis em água foram impregnados com uma membrana de polímero orgânico. Os nutrientes podem ser liberados em uma solução através de
30 difusão. Fertilizantes contendo micronutrientes adequados adicionais foram produzidos tendo relativamente poucos micronutrientes.

Fertilizantes de ferro e manganês são amplamente usados em

5 muitas partes do mundo particularmente em solo de pH alto, tais como os solos negros. Eles são também amplamente usados em culturas de horticultura e cash para melhorar rendimentos e qualidade de produto. Os compostos mais popularmente usados para correção de deficiências de ferro e manganês em culturas são sulfato ferroso e sulfato manganoso (J. J. Mortvedt, P. M. Giordano & W. L. Lindsay, 1972, *Micronutrients in Agriculture*, Soil Sci. Soc. Am., Madison). Formas quelatadas desses micronutrientes, por exemplo, EDTA de ferro e compostos de manganês—EDTA estão também em uso com pulverizadores líquidos (V. Saucheli, 1967, *Chemistry and*
10 *technology of fertilizers*, Reinhold, N.Y.; G. H. Collins, 1955, *Commercial fertilizers*, Mc-Graw Hill, Nova York).

Há, no entanto, vários inconvenientes no uso de tais compostos solúveis como fertilizantes de ferro e manganês, por exemplo, perdas por lixiviação, perdas por transformação química, contaminação da água do solo, etc. Isto resulta em dosagens em excesso que são frequentemente várias
15 vezes a absorção da cultura real levando à eficiência de uso de fertilizante pobre. Além disso, tais perdas também afetam o custo de fertilizante de ferro e manganês, desta maneira desencorajando seu uso disseminado.

Em uma tentativa em superar esses inconvenientes, fertilizantes de liberação lenta incorporando ferro e manganês foram preparados. Tal tipo
20 é o fertilizante baseado em vidros de fosfato conhecidos como fritas. Fritas são preparadas fundindo fosfato di-hidrogênios de sódio, potássio ou amônio junto com sais micronutrientes em temperaturas entre 800° e 1400°C e então rapidamente extinguindo o fundido para produzir um vidro (G. J. Roberts,
25 1973, *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 52, p. 383; *ibid*, *idem*, Vol. 54, p. 1069; Patente Austríaca Nº 326160 de 1975; Patente U.S. Nº 3.574.591 de 1971; Patente U.S. Nº 2.713.536 de 1974).

A principal desvantagem das fritas de vidro de fosfato é que a disponibilidade de nutrientes é através de hidrólise lenta do vidro e é altamente dependente do solo (pH, teor de umidade, temperatura, etc) e da cultura (taxa de crescimento, fatores fisiológicos, variedade, etc.). Consequentemente, onde liberação de nutriente através de hidrólise não é compatível
30

com a absorção da planta, o fertilizante não é eficaz. Além disso, as temperaturas altas envolvidas na síntese de fritas junto com as condições corrosivas tornam esses materiais muito caros e inadequados para uso geral.

Outro tipo de fertilizante insolúvel em água baseado em fosfato é o metafosfato. Metafosfato de cálcio e potássio junto com micronutrientes foi proposto (S. I., Volkovich, 1972, *J. Appl. Chem.* (USSR) Vol. 45, p. 2479). Uma patente Russa (SU 1270148 de 1986) descreve a produção de fertilizantes baseados em metafosfatos mistos produzidos a 500-880°C. Inconvenientes no uso de metafosfato como fertilizantes são similares àqueles com as fritas. Metafosfatos podem ser mais insolúveis e hidrolisar ainda mais lentamente, produzindo compostos com disponibilidade de nutriente muito pobre. Metafosfatos dos metais pesados são extremamente insolúveis e de pouco uso como fertilizantes.

Um tipo adicional de fertilizante de liberação lenta foi produzido onde os íons de micronutriente estão em uma forma química onde eles são insolúveis, mas também disponíveis na planta. Esses pertencem aos tipos de bioliberação de fertilizantes de liberação lenta. Os processos para produção de tais fertilizantes de zinco e cobre à base de fosfato são descritos em duas patentes Indianas (N^{os} 172800 de 1990 e 177205 de 1991). A química de polimerização de fosfato de zinco e cobre e a natureza química desses fertilizantes foram também descritas (S. K. Ray, C. Varadachari & K. Ghosh, 1993, *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 32, p. 1218; S. K. Ray, C. Varadachari & K. Ghosh, 1997, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, p. 1447). Uma patente (C. Varadachari, Pedido de Patente Indiano N° 10/CAL/99) descreve os processos para produção de fertilizantes de liberação lenta e descreve métodos para avaliação de limites de polimerização.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Dentre os vários aspectos da presente invenção está a provisão de compostos fertilizantes tendo pelo menos um micronutriente primário selecionado do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco; e um polifosfato; e opcionalmente pelo menos um micronutriente secundário selecionado do grupo consistindo em boro, cloro, iodo, molibdênio

e selênio. Os compostos fertilizantes são preferivelmente pós insolúveis em água, solúveis em ácido de diluição e de fluxo livre.

Outro aspecto da invenção é um método de produção de um fertilizante. O método pode incluir combinação de pelo menos um composto de metal menos reativo, ácido fosfórico opcionalmente aquecido e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água, e opcionalmente pelo menos um primeiro micronutriente secundário para formar uma primeira mistura, e aquecimento da primeira mistura para uma temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 165°C. Então, opcionalmente pelo menos um composto de metal reativo superior e opcionalmente micronutriente secundário e opcionalmente água são combinados com a primeira mistura para formar uma segunda mistura. Então, a segunda mistura pode ser aquecida para uma temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 165°C. Opcionalmente pelo menos um composto de metal reativo superior e opcionalmente pelo menos um segundo micronutriente secundário e opcionalmente água podem ser combinados com a segunda mistura para formar uma terceira mistura. A terceira mistura pode ser aquecida para entre cerca de 90°C e cerca de 165°C.

De acordo com outra modalidade ilustrativa, um método de produção de um fertilizante pode incluir preaquecimento de um primeiro ácido fosfórico para uma temperatura entre cerca de 60°C e cerca de 160°C. O primeiro ácido fosfórico preaquecido pode ser combinado com pelo menos um composto de metal primário menos reativo e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água para formar uma primeira mistura. A primeira mistura pode ser aquecida para uma temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 165°C para formar uma segunda mistura. Então, a segunda mistura pode ser combinada com pelo menos um primeiro composto de metal primário reativo superior, e opcionalmente água, e opcionalmente um segundo ácido fosfórico para formar uma terceira mistura. A terceira mistura pode ser aquecida em uma temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 165°C para formar uma quarta mistura. Opcionalmente, a quarta mistura pode ser combinada com pelo menos um segundo composto de metal reativo primário superior, e opcionalmente água, e opcionalmente um terceiro ácido fosfórico para for-

mar uma quinta mistura. Em modalidades incluindo a quinta mistura, a quinta mistura é então preferivelmente aquecida para uma temperatura entre cerca de 90°C e cerca de 165°C. Em várias outras modalidades, pelo menos um micronutriente secundário, selecionado do grupo consistindo em boro, cloro, iodo, molibdênio ou selênio, pode ser incorporado ao fertilizante através da adição de uma solução de pelo menos um micronutriente secundário com uma solução de compostos de sódio, potássio, amônio ou hidrogênio em água à primeira mistura, à segunda mistura, à terceira mistura, à quarta mistura ou à quinta mistura.

De acordo com uma modalidade ilustrativa adicional, um método de uso de um fertilizante pode compreender adição do fertilizante ao solo ou ração animal. O fertilizante inclui preferivelmente pelo menos um micronutriente primário selecionado do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco; e um polifosfato; e opcionalmente pelo menos um micronutriente secundário selecionado do grupo consistindo em boro, cloro, iodo, molibdênio ou selênio. Os compostos fertilizantes são preferivelmente pós insolúveis em água, solúveis em ácido de diluição e de fluxo livre.

Outro aspecto da presente invenção é um fertilizante compreendendo: (a) pelo menos um primeiro micronutriente selecionado do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco; (b) um polifosfato, onde o fertilizante é um pó insolúvel em água, solúvel em ácido de diluição e de fluxo livre; e (c) opcionalmente pelo menos um segundo micronutriente selecionado do grupo consistindo em boro, cloro, iodo, molibdênio ou selênio.

Outro aspecto da presente invenção é um fertilizante em forma sólida, o fertilizante compreendendo uma composição de polifosfato de metal micronutriente, a composição de polifosfato de metal micronutriente sendo insolúvel em água e solúvel em ácido cítrico 2% em peso. O(s) metal(ais) micronutriente(s) é(são) selecionados do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês, zinco e combinações dos mesmos com a razão do número de equivalentes do(s) metal(ais) de micronutriente, M, para o número de equivalentes de fósforo, P, na composição de polifosfato de metal

de micronutriente tendo um valor de M:P onde (i): M:P é maior do que 0,33:1 quando a composição de polifosfato de metal de micronutriente contém zinco, mas não cromo, cobalto, cobre, ferro ou manganês como micronutrientes, (ii) M:P é maior do que 0,12:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro, mas não cromo, cobalto, cobre, zinco ou manganês como micronutrientes, (iii) M:P é maior do que 0,2:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém manganês, mas não cromo, cobalto, cobre, ferro ou zinco como micronutrientes, (iv) M:P é maior do que 0,12:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro e manganês, mas não cromo, cobalto, cobre ou zinco como micronutrientes; (v) M:P é maior do que 0,15:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro, manganês e cobre, mas não cromo, cobalto ou zinco como micronutrientes, (vi) M:P é maior do que 0,2:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém zinco, ferro e manganês, mas não cromo, cobalto ou cobre como micronutrientes, ou (vii) M:P é maior do que 0,23:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém zinco, ferro, manganês e cobre, mas não cromo ou cobalto.

Outro aspecto da presente invenção é um fertilizante em forma sólida, o fertilizante compreendendo uma composição de polifosfato de metal micronutriente, a composição de polifosfato de metal micronutriente sendo insolúvel em água e solúvel em ácido cítrico 2% em peso, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreendendo zinco e, opcionalmente, um ou mais metais micronutrientes selecionados do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro e manganês como micronutrientes onde a composição de polifosfato de metal micronutriente é caracterizada por ter uma reflexão de difração por raio X em uma ou mais das posições que seguem: 8,72 ($\pm 0,09$), 6,88 ($\pm 0,07$), 4,834 ($\pm 0,025$), 4,710 ($\pm 0,025$), 4,24 ($\pm 0,02$), 4,20 ($\pm 0,02$), 3,969 ($\pm 0,0175$), 3,68 ($\pm 0,01$), 3,58 ($\pm 0,01$), 3,38 ($\pm 0,01$), 2,848 ($\pm 0,009$), 2,585 ($\pm 0,007$), 2,430 ($\pm 0,007$), 2,071 ($\pm 0,005$), 1,934 ($\pm 0,004$), 1,80 ($\pm 0,003$), 1,721 ($\pm 0,0029$), 1,667 ($\pm 0,0028$), 1,660 ($\pm 0,0027$), 1,620 ($\pm 0,0027$), 1,615 ($\pm 0,0026$), 1,594 ($\pm 0,0025$) e 1,564 ($\pm 0,0024$) Å.

Um aspecto adicional da presente invenção é um fertilizante em forma sólida, o fertilizante compreendendo uma composição de polifosfato de metal micronutriente, a composição de polifosfato de metal micronutriente sendo insolúvel em água e solúvel em ácido cítrico 2% em peso, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreendendo ferro, manganês ou cobre como micronutrientes, onde a composição de polifosfato de metal micronutriente é caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em uma ou mais das posições que seguem: 8,17($\pm 0,09$), 5,98 ($\pm 0,03$), 5,16 ($\pm 0,03$), 4,82 ($\pm 0,025$), 4,52 ($\pm 0,025$), 4,27 ($\pm 0,02$), 4,16 ($\pm 0,02$), 3,48 ($\pm 0,01$), 3,44 ($\pm 0,01$), 2,87 ($\pm 0,009$), 2,85($\pm 0,009$), 2,59 ($\pm 0,007$), 2,57 ($\pm 0,007$), 2,52 ($\pm 0,007$), 2,15 ($\pm 0,005$), 1,96 ($\pm 0,004$) e 1,75 ($\pm 0,003$) Å.

Outros objetos e características ficarão aparentes e em parte apontados abaixo.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um fluxograma de uma modalidade exemplar de um processo para a preparação de uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção.

A figura 2 é um fluxograma de uma modalidade exemplar de um processo para a preparação de uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção compreendendo zinco como um micronutriente.

A figura 3 é um fluxograma de uma modalidade exemplar de um processo para a preparação de uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção contendo ferro (derivado de hematita) e zinco como micronutrientes.

A figura 4 é um fluxograma de modalidades exemplares de um processo para a preparação de uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção contendo quaisquer micronutrientes primários e secundários identificados aqui.

A figura 5 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 5.

A figura 6 mostra um diagrama de difração de raio X para mate-

rial de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 9.

A figura 7 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 10.

5 A figura 8 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 11.

A figura 9 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 12.

A figura 10 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 13.

10 A figura 11 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 14.

A figura 12 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 15.

15 A figura 13 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 16.

A figura 14 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 17.

A figura 15 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 18.

20 A figura 16 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 19.

A figura 17 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 20.

25 A figura 18 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 21.

A figura 19 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 22.

A figura 20 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 24.

30 A figura 21 mostra um diagrama de difração de raio X para material de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 26.

A figura 22 mostra um diagrama de difração de raio X para mate-

rial de polifosfato micronutriente preparado no Exemplo 27.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Composições Fertilizantes

Uma modalidade ilustrativa da presente invenção inclui compos-
5 tos insolúveis em água tendo pelo menos um micronutriente primário, e op-
cionalmente pelo menos um micronutriente secundário, para uso como um
fertilizante de planta. Micronutrientes primários adequados podem incluir ca-
tiônicos tais como cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco. Para os
propósitos da presente invenção, o termo compostos de metal primário signi-
10 fica compostos que contêm pelo menos um micronutriente primário. Micronu-
trientes secundários opcionais podem incluir aniônicos tais como boro, cloro,
iodo, molibdênio ou selênio. Para os propósitos da presente invenção, o ter-
mo compostos de metal secundários significa compostos que contêm pelo
menos um micronutriente secundário. Preferivelmente, os compostos fertili-
15 zantes são polifosfatos de cadeia curta produzidos através de polimerização
incompleta de ortofosfatos de metal.

Em uma modalidade, o fertilizante contém zinco como o único
micronutriente. Nesta modalidade, o fertilizante inclui pelo menos cerca de
10% em peso de zinco, com base no peso total do fertilizante. Em outra mo-
20 dalidade, o fertilizante contém ferro como o único micronutriente. Nesta mo-
dalidade, o fertilizante inclui pelo menos cerca de 7% em peso de ferro, com
base no peso total do fertilizante. Em outra modalidade, o fertilizante contém
manganês como o único micronutriente. Nesta modalidade, o fertilizante in-
clui pelo menos cerca de 5 por cento em peso de manganês, com base no
25 peso total do fertilizante. Em outra modalidade, o fertilizante contém cobre
como o único micronutriente. Nesta modalidade, o fertilizante inclui pelo me-
nos cerca de 5 por cento em peso de cobre, com base no peso total do fertili-
zante. Em outra modalidade, o fertilizante contém cromo como o único mi-
cronutriente. Nesta modalidade, o fertilizante inclui pelo menos cerca de 3
30 por cento em peso de cromo, com base no peso total do fertilizante. Em outra
modalidade, o fertilizante contém cobalto como o único micronutriente. Nesta
modalidade, o fertilizante inclui pelo menos 1 por cento em peso de cobalto,

com base no peso total do fertilizante. Em outra modalidade, o fertilizante contém pelo menos dois micronutrientes diferentes. Nesta modalidade, o fertilizante inclui pelo menos cerca de 8 por cento em peso de micronutriente total, com base no peso total do fertilizante. Alternativamente, o fertilizante
5 compreende preferivelmente pelo menos cerca de 10 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 15 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 20 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 22 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 25 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 30 por cento em
10 peso, alternativamente pelo menos cerca de 35 por cento em peso, de micronutrientes com base no peso total do fertilizante.

As composições fertilizantes da presente invenção contêm, como um componente das mesmas, uma composição de polifosfato de metal micronutriente, o metal micronutriente sendo um ou mais dos micronutrientes
15 primários descritos aqui. Tais composições fertilizantes podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, a composição fertilizante pode conter uma composição fertilizante micronutriente N-P-K que foi misturada ou então combinada com a composição
20 de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, o fertilizante pode conter composições micronutrientes outras que não o polifosfato de metal micronutriente que foi misturado ou então combinado com a composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, o fertilizante pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta
25 que foram misturados ou então combinados com a composição de polifosfato de metal micronutriente para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante.

Polifosfatos Metal Micronutrientes

Em geral, os polifosfatos de metal micronutriente da presente invenção podem ser polimerizados para vários graus. Por exemplo, o comprimento de cadeia médio (média numérica) pode estar na faixa de cerca de
30 1,5 e 30 unidades de fosfato (átomos de fósforo) por cadeia. Em uma moda-

lidade, o comprimento de cadeia médio (média numérica) é cerca de 2 a 20 unidades de fosfato (átomos de fósforo) por cadeia. Em geral, é preferido que o comprimento da cadeia esteja na extremidade mais curta da faixa. Por exemplo, em certas modalidades é preferido que o comprimento de cadeia
5 médio (média numérica) esteja entre 5 e 8 unidades de fosfato (átomos de fósforo) por cadeia.

Vantajosamente, os polifosfatos de metal micronutriente da presente invenção são insolúveis em água. Isto é, os polifosfatos de metal micronutriente não dissolvem de maneira apreciável em água em água em
10 temperatura ambiente (25°C) e pH neutro; por exemplo, os polifosfatos de metal micronutriente não vão liberar mais do que 15% de seus metais micronutrientes em água dentro de 10 minutos e preferivelmente dentro de uma hora. Os polifosfatos de metal micronutrientes, no entanto, dissolvem relativamente rapidamente em temperatura ambiente em ácidos de diluição tal como
15 ácido cítrico 2% e ácido dietilenoaminopentaacético 0,005M (DTPA). Ainda, o grau de dissolução em um período de uma hora em ácidos tal como ácido cítrico 2% em peso e DTPA 0,005M em temperatura ambiente é uma fração substancial do grau de dissolução em ácidos significativamente mais fortes tal como HCl 0,1N em temperatura ambiente. Por exemplo, o grau de
20 dissolução em ácidos de diluição tais como ácido cítrico 2% em peso e DTPA 0,005M será tipicamente pelo menos 50% do grau de dissolução em HCl 0,1N em um período de uma hora em temperatura ambiente. Em certas modalidades preferidas, o grau de dissolução em um período de uma hora em ácidos de diluição tal como ácido cítrico 2% em peso e DTPA 0,005M em
25 temperatura ambiente será pelo menos 60% do grau de dissolução em ácidos significativamente mais fortes tal como HCl 0,1N em um período de uma hora em temperatura ambiente. Em certas modalidades mais preferidas, o grau de dissolução em um período de uma hora em ácidos de diluição tais como ácido cítrico a 2% em peso e DTPA 0,005M em temperatura ambiente
30 será pelo menos 70% do grau de dissolução em ácidos significativamente mais fortes tal como HCl 0,1N em um período de uma hora em temperatura ambiente. Em certas modalidades preferidas, o grau de dissolução em um

período de uma hora em ácidos de diluição tais como ácido cítrico 2% em peso e DTPA 0,005M em temperatura ambiente será pelo menos 90% do grau de dissolução em ácidos significativamente mais fortes tal como HCl 0,1N em um período de uma hora em temperatura ambiente.

5 Em certas modalidades, os polifosfatos de zinco da presente invenção são particularmente solúveis em ácidos de diluição. Por exemplo, dentro de dez minutos em temperatura ambiente, polifosfatos de metal micronutriente contendo zinco como o único micronutriente primário vão dissolver para o mesmo grau em ácidos de diluição tais como ácido cítrico 2% em
10 peso e DTPA 0,005M que em ácidos significativamente mais fortes tais como ácido HCl 0,1N.

 Em adição a ser solúvel em ácidos de diluição, as composições de polifosfato micronutriente da presente invenção contêm proporções relativamente grandes de concentrações de metal micronutriente primário. Uma
15 maneira de observar esta capacidade é comparar a quantidade de metal micronutriente primário na composição de polifosfato com a quantidade de fosfato (átomos de fósforo) na composição de polifosfato.

 Em uma modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende zinco como o único metal micronutriente primário.
20 Em tais modalidades, a razão dos equivalentes de zinco para fósforo no polifosfato de zinco pode ser maior do que 0,33:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde zinco é o metal micronutriente primário único, a razão de equivalentes de zinco para fósforo no polifosfato de zinco pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. A título de exemplo
25 adicional, em uma modalidade onde zinco é o único metal micronutriente primário, a razão de equivalentes de zinco para fósforo no polifosfato de zinco pode ser maior do que 0,375:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde zinco é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de zinco para fósforo no polifosfato de zinco
30 pode ser maior do que 0,4:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de zinco é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monodrato correspondente.

Em outra modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende ferro como o único metal micronutriente primário. Em tais modalidades, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,12:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,15:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,2:1, respectivamente. A título de exemplo, em uma modalidade onde ferro é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,25:1. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde ferro é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde ferro é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de ferro para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de ferro é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monohidrato correspondente.

Em outra modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende manganês como o metal micronutriente primário único. Em tais modalidades, a razão de equivalentes de manganês para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde manganês é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de manganês para fósforo no polifosfato de manganês pode ser maior do que 0,25:1. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde manganês é o único metal micronutriente primário, a razão de equivalentes de manganês para fósforo no polifosfato de ferro pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde manganês é o único metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de manganês para fósforo no polifosfato de manganês pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde manganês é o único

metal micronutriente primário, a razão dos equivalentes de manganês para fósforo no polifosfato de manganês pode ser maior do que 0,4:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de manganês é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato de monohidrato correspondente.

- 5 Em outra modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende pelo menos dois dos micronutrientes primários em concentrações de micronutriente. Por exemplo, conforme ilustrado nos exemplos que seguem, o polifosfato de metal micronutriente pode compreender uma combinação de micronutrientes primários selecionados dentre as
- 10 combinações que seguem: (i) zinco e manganês; (ii) zinco e ferro; (iii) zinco, ferro e manganês; (iv), zinco, ferro, manganês e cobre; e (v) ferro, manganês e cobre.

- Em uma modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende ferro e manganês em concentrações de micronutriente. Por exemplo, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em
- 15 combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,12:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,15:1, respectivamente.
- 20 A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutrientes pode ser maior do que 0,25:1,
- 25 respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do
- 30 que 0,35:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de cada um desses metais é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monohidrato correspondente.

Em uma modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende ferro, manganês e cobre em concentrações de micronutriente. Por exemplo, a razão dos equivalentes de ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,15:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,25:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de cada um desses metais é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monohidrato correspondente.

Em uma modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende zinco, ferro e manganês em concentrações de micronutriente. Por exemplo, a razão dos equivalentes de zinco, ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,25:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro e manganês (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de cada um desses metais é a quantidade que levaria à formação do orto-

fosfato monohidrato correspondente.

Em uma modalidade, a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende zinco, ferro, manganês e cobre em concentrações de micronutriente. Por exemplo, a razão dos equivalentes de zinco, ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,23:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,25:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, a razão dos equivalentes de zinco, ferro, manganês e cobre (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de cada um desses metais é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monohidrato correspondente.

Mais em geral, em certas modalidades a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,23:1, respectivamente. Por exemplo, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente será maior do que 0,25:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais metais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,275:1. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais metais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronu-

triente pode ser maior do que 0,3:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais metais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,35:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais metais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,4:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade onde polifosfato de metal micronutriente compreende dois ou mais metais micronutrientes primários, a razão dos equivalentes dos metais micronutrientes primários (em combinação) para fósforo no polifosfato de metal micronutriente pode ser maior do que 0,5:1, respectivamente. Em geral, no entanto, o limite superior de cada um desses metais é a quantidade que levaria à formação do ortofosfato monohidrato correspondente.

Dependendo de sua composição, certos dos polifosfatos de metal micronutriente podem ser caracterizados por suas reflexões de difração de raio X. Por exemplo, certas composições de polifosfato de zinco da presente invenção, com ou sem ferro, manganês, cobre, boro ou molibdênio, podem ser caracterizadas por ter uma deflexão de difração de raio X em uma ou mais das posições que seguem: 8,72 ($\pm 0,09$), 6,88 ($\pm 0,07$), 4,834 ($\pm 0,025$), 4,710 ($\pm 0,025$), 4,24 ($\pm 0,02$), 4,20 ($\pm 0,02$), 3,969 ($\pm 0,0175$), 3,68 ($\pm 0,01$), 3,58 ($\pm 0,01$), 3,38 ($\pm 0,01$), 2,848 ($\pm 0,009$), 2,585 ($\pm 0,007$), 2,430 ($\pm 0,007$), 2,071 ($\pm 0,005$), 1,934 ($\pm 0,004$), 1,80 ($\pm 0,003$), 1,721 ($\pm 0,0029$), 1,667 ($\pm 0,0028$), 1,660 ($\pm 0,0027$), 1,620 ($\pm 0,0027$), 1,615 ($\pm 0,0026$), 1,594 ($\pm 0,0025$) e 1,564 ($\pm 0,0024$) Å. Em uma modalidade, composições de polifosfato de zinco da presente invenção, com ou sem ferro, manganês, cobre, boro ou molibdênio, podem ser caracterizadas por ter reflexão de difração de raio X em duas ou mais das ditas posições. Em outra modalidade, composições de polifosfato de zinco da presente invenção, com ou sem ferro, man-

ganês, cobre, boro ou molibdênio, podem ser caracterizadas por ter uma reflexão de difração de raio X em três ou mais das ditas posições. Em outra modalidade, composições de polifosfato de zinco da presente invenção, com ou sem ferro, manganês, cobre, boro ou molibdênio, podem ser caracteriza-

5 das por ter uma reflexão de difração de raio X em quatro ou mais das ditas posições. Em outra modalidade, composições de polifosfato de zinco da presente invenção, com ou sem ferro, manganês, cobre, boro ou molibdênio, podem ser caracterizadas por ter uma reflexão de difração de raio X em cinco ou mais das ditas posições.

10 Similarmente, certa composição de polifosfato de ferro, manganês ou cobre da presente invenção pode ser caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em uma ou mais das posições que seguem: 8,17 ($\pm 0,09$), 5,98 ($\pm 0,03$), 5,16 ($\pm 0,03$), 4,82 ($\pm 0,025$), 4,52 ($\pm 0,025$), 4,27 ($\pm 0,02$), 4,16 ($\pm 0,02$), 3,48 ($\pm 0,01$), 3,44 ($\pm 0,01$), 2,87 ($\pm 0,009$), 2,85 ($\pm 0,009$),

15 2,59 ($\pm 0,007$), 2,57 ($\pm 0,007$), 2,52 ($\pm 0,007$), 2,15 ($\pm 0,005$), 1,96 ($\pm 0,004$) e 1,75 ($\pm 0,003$) Å. Em uma modalidade, certa composição de polifosfato de ferro, manganês ou cobre da presente invenção pode ser caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em duas ou mais das ditas posições. Em uma modalidade, certa composição de polifosfato de ferro, manganês ou

20 cobre da presente invenção pode ser caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em três ou mais das ditas posições. Em uma modalidade, certa composição de polifosfato de ferro, manganês ou cobre da presente invenção pode ser caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em quatro ou mais das ditas posições. Em uma modalidade, certa composição de polifosfato de ferro, manganês ou cobre da presente invenção pode

25 ser caracterizada por ter uma reflexão de difração de raio X em cinco ou mais das ditas posições.

Conforme descrito em outro ponto aqui, o polifosfato de metal micronutriente é neutralizado pós-polimerização para características de ma-

30 nuseamento de material aperfeiçoadas. Em geral, é preferido que o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso do polifosfato de metal micronutriente neutrali-

zado seja pelo menos pH 2. Mais preferivelmente, o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso do polifosfato de metal micronutriente neutralizado é pelo menos pH 3. Mais preferivelmente ainda, o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso do polifosfato de metal micronutriente neutralizado é pelo menos pH 4. Mais preferivelmente ainda, o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso do polifosfato de metal micronutriente neutralizado é pelo menos pH 5. Em certas modalidades, o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso de polifosfato de metal micronutriente neutralizado é pelo menos pH 6. Por exemplo, em uma modalidade, o pH de equilíbrio de uma mistura aquosa de dez partes em peso de água em pH neutro e uma parte em peso do polifosfato de metal micronutriente neutralizado será na faixa de pH 5-8.

Em geral, o polifosfato de metal micronutriente é preferivelmente um material em partícula sólido, de fluxo livre. O tamanho de partícula não é estritamente crítico, mas em geral está na faixa de cerca de 80 mesh a cerca de 150 mesh. Ainda preferivelmente, o tamanho de partícula está na faixa de 150 mesh a 300 mesh. Ainda preferivelmente, o tamanho de partícula é menos do que 300 mesh.

Fertilizantes Contendo Micronutrientes Cobalto

Em uma modalidade, o fertilizante micronutriente da presente invenção compreende cobalto como um micronutriente. Em geral, fertilizantes contendo cobalto como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de cobalto. Tipicamente, fertilizantes contendo cobalto como um micronutriente contêm pelo menos 1% em peso de cobalto. Em certas modalidades, fertilizantes contendo cobalto como um micronutriente contêm pelo menos 2% em peso de cobalto. Em outras modalidades, fertilizantes contendo cobalto como um micronutriente contêm pelo menos 3% em peso de cobalto. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo cobalto como um micronutriente contêm 1-5% em peso de cobalto. Em cada uma dessas

modalidades, o fertilizante contendo micronutriente cobalto pode conter opcionalmente um ou mais dos nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes ou ainda outras composições que podem contribuir para as características nutricionais, de material ou manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes micronutrientes de cobalto da presente invenção contêm, como um componente das mesmas, uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção contendo cobalto como um micronutriente. Tais composições fertilizantes micronutrientes de cobalto podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante contendo micronutriente cobalto pode conter um fertilizante macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outro modo combinado com a composição de polifosfato de cobalto. A título de exemplo adicional, o fertilizante macronutriente de cobalto pode conter compostos solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cobalto. A título de exemplo adicional, o fertilizante macronutriente de cobalto pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cobalto para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente cobalto.

As composições de polifosfato de cobalto podem ser preparadas através de combinação de um material de fonte de cobalto, ácido fosfórico (preferivelmente contendo não mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reação dos componentes da mistura para formar o polifosfato de cobalto. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais dos outros micronutrientes primários descritos aqui ou um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições macronutrientes ou micronutrientes desejavelmente incluídas na composição de polifosfato. O materi-

al da fonte de cobalto pode ser qualquer fonte de cobalto que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo, óxido cobaltoso, óxido cobáltico, sulfato de cobalto e cloreto de cobalto.

5 Fertilizantes Contendo Micronutriente Cromo

Em uma modalidade, o fertilizante micronutriente da presente invenção compreende cromo como um micronutriente. Em geral, fertilizantes contendo cromo como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de cromo. Tipicamente, fertilizantes contendo ferro como um micronutriente
10 contêm pelo menos 1% em peso de cromo. Em certas modalidades, fertilizantes contendo cromo como um micronutriente contêm pelo menos 2% em peso de cromo. Em certas modalidades, fertilizantes contendo cromo como um micronutriente contêm pelo menos 3% em peso de cromo. Em outras modalidades, fertilizantes contendo cromo como um micronutriente contêm
15 pelo menos 5% em peso de cromo. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo cromo como um micronutriente contêm 3-7% em peso de cromo. Em certas dessas modalidades, o fertilizante contendo micronutriente cromo pode conter opcionalmente um ou mais dos outros nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descri-
20 tos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes ou ainda outras composições que podem contribuir para as características nutricionais, de material ou manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes contendo micronutriente cromo da presente invenção contêm, como um componente das mesmas, uma com-
25 posição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção, contendo cromo como um micronutriente. Tais composições fertilizantes contendo micronutrientes cromo podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante contendo mi-
30 cronutriente cromo pode conter um fertilizante macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outro modo combinado com a composição de polifosfato de cromo. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo

micronutriente cromo pode conter compostos micronutrientes solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cromo. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente cromo pode conter

5 materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cromo para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente cromo.

Composições de polifosfato de cromo podem ser preparadas através de combinação de um material fonte de cromo, ácido fosfórico (preferivelmente não contendo mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reação dos componentes da mistura para formar o polifosfato de cromo. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais dos micronutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições de macronutriente ou micronutriente desejavelmente incluídas na composição de polifosfato. O material fonte de cromo pode ser qualquer fonte de cromo que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo,

15 óxidos de cromo (III), óxido de cromo (VI), sulfato de cromo (III), cloreto de cromo (III) e sais de dicromato.

20

Fertilizantes Contendo Micronutriente Cobre

Em uma modalidade, o fertilizante contendo micronutriente da presente invenção compreende cobre como um micronutriente. Em geral,

25 fertilizantes contendo cobre como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de cobre. Tipicamente, fertilizantes contendo cobre como um micronutriente contêm pelo menos 1% em peso de cobre. Em certas modalidades, fertilizantes contendo cobre como um micronutriente contêm pelo menos 5% em peso de cobre. Em outras modalidades, fertilizantes contendo

30 cobre como um micronutriente contêm pelo menos 10% em peso de cobre. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo cobre como um micronutriente contêm 14-20% em peso de cobre. Em cada uma dessas

modalidades, o fertilizante contendo micronutriente cobre pode conter opcionalmente um ou mais dos outros nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes, ou ainda outras composições que podem contribuir para as características nutricionais, de material ou manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes contendo micronutriente cobre da presente invenção contêm, como um componente da mesma, uma composição contendo polifosfato de metal micronutriente da presente invenção, contendo cobre como um micronutriente. Tais composições contendo fertilizante micronutriente cobre podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante micronutriente cobre pode conter um fertilizante macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outra maneira combinado com a composição de polifosfato de cobre. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente cobre pode conter compostos micronutrientes solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cobre. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente cobre pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de cobre para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente cobre.

As composições contendo polifosfato de cobre podem ser preparadas através de combinação de um material de fonte de cobre, ácido fosfórico (preferivelmente não contendo não mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reagindo os componentes da mistura para formar o polifosfato de cobre. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais outros micronutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições macronutrientes ou micronutrientes desejavelmente incluídas na composição de polifosfato. O

material de fonte de cobre pode ser qualquer fonte de cobre que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo, carbonato cúprico, hidróxido cúprico, carbonato de hidróxido cúprico, sulfato cúprico, cloreto cúprico e óxido cúprico.

5 Fertilizantes Contendo Micronutriente Manganês

Em uma modalidade, o fertilizante contendo micronutriente da presente invenção compreende manganês como um micronutriente. Em geral, fertilizantes contendo manganês como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de manganês. Tipicamente, fertilizantes contendo manganês como um micronutriente contêm pelo menos 1% em peso de manganês. Em certas modalidades, fertilizantes contendo manganês como um micronutriente contêm pelo menos 5% em peso de manganês. Em outras modalidades, fertilizantes contendo manganês como um micronutriente contêm pelo menos 8% em peso de manganês. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo manganês como um micronutriente contêm 10-20% em peso de manganês. Em cada uma dessas modalidades, o fertilizante contendo micronutriente manganês pode conter opcionalmente um ou mais dos outros nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos nutrientes secundários descritos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes ou ainda outras composições que possam contribuir para as características nutricionais, de material ou manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes contendo micronutriente manganês da presente invenção contêm, como um componente das mesmas, uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção, contendo manganês como um micronutriente. Tais composições fertilizantes contendo micronutrientes manganês podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante micronutriente manganês pode conter um fertilizante macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outra maneira combinado com a composição de polifosfato de manganês. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente manganês pode conter compostos mi-

cronutrientes solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de manganês. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente manganês pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou então combinados com a composição de polifosfato de manganês para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente manganês.

As composições de polifosfato de manganês podem ser preparadas através de combinação do material de fonte de manganês, ácido fosfórico (preferivelmente não contendo mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reação dos componentes da mistura para formar o polifosfato de manganês. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais dos outros micronutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições contendo macronutriente ou micronutriente desejavelmente incluídas na composição de polifosfato. O material de fonte de manganês pode ser qualquer fonte de manganês que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo, carbonato manganoso, óxido manganoso, dióxido de manganês, sulfato manganoso e cloreto manganoso.

Fertilizantes Contendo Micronutrientes e Zinco

Em uma modalidade, o fertilizante contendo micronutriente da presente invenção compreende zinco como um micronutriente. Em geral, fertilizantes contendo zinco como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de zinco. Tipicamente, fertilizantes contendo zinco como um micronutriente contêm pelo menos 1% em peso de zinco. Em certas modalidades, fertilizantes contendo zinco como um micronutriente contêm pelo menos 10% em peso de zinco. Em outras modalidades, fertilizantes contendo zinco como um micronutriente contêm 20-30% em peso de zinco. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo zinco como um micronutriente contêm 20-25% em peso de zinco. A título de exemplo adicional, em uma modalidade, os fertilizantes contendo zinco como um micronu-

triente contém 24-30% em peso. Em cada uma dessas modalidades, o fertilizante contendo micronutriente zinco pode conter opcionalmente um ou mais dos outros nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes, ou ainda outras composições que podem contribuir para as características nutricionais, de material ou manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes contendo micronutriente zinco da presente invenção contém, como um componente da mesma, uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção, contendo zinco como um micronutriente. Tais composições fertilizantes contendo micronutrientes zinco podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante contendo micronutriente zinco pode conter um fertilizante contendo macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outra maneira combinado com a composição de polifosfato de zinco. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente zinco pode conter compostos micronutrientes solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de zinco. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente zinco pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de zinco para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente zinco.

As composições de polifosfato de zinco podem ser preparadas combinando um material de fonte de zinco, ácido fosfórico (preferivelmente não contendo mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reação dos componentes da mistura para formar o polifosfato de zinco. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais dos outros micronutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições de macronutrientes ou micronutrientes deseja-

velmente incluídas na composição de polifosfato. O material de fonte de zinco pode ser qualquer fonte de zinco que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo, óxido de zinco, metal de zinco, cinza de zinco, sulfato de zinco, carbonato de zinco e cloreto de zinco.

Fertilizantes Contendo Micronutriente Ferro

Em uma modalidade, o fertilizante contendo micronutriente da presente invenção compreende ferro como um micronutriente. Em geral, fertilizantes contendo ferro como um micronutriente contêm pelo menos 0,1% em peso de ferro. Tipicamente, fertilizantes contendo ferro como um micronutriente contêm pelo menos 1% em peso de ferro. Em certas modalidades, fertilizantes contendo ferro como um micronutriente contêm pelo menos 3% em peso de ferro. Em outras modalidades, fertilizantes contendo ferro como um micronutriente contêm pelo menos 4% em peso de ferro. Por exemplo, em uma modalidade, os fertilizantes contendo ferro como um nutriente contêm 5-15% em peso de ferro. Em cada uma dessas modalidades, o fertilizante contendo micronutriente ferro pode conter opcionalmente um ou mais dos outros nutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui, outros macronutrientes ou micronutrientes ou ainda outras composições que podem contribuir para as características nutricionais, de material e manuseamento do fertilizante.

As composições fertilizantes contendo micronutriente da presente invenção contêm, como um componente das mesmas, uma composição de polifosfato de metal micronutriente da presente invenção, contendo ferro como um micronutriente. Tais composições fertilizantes contendo micronutriente ferro podem conter opcionalmente outros componentes que contribuem para as características nutricionais, de manuseamento de material ou outras do fertilizante. Por exemplo, o fertilizante contendo micronutriente ferro pode conter um fertilizante macronutriente N-P-K solúvel em água que foi misturado ou de outra maneira combinado com a composição de polifosfato de ferro. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente ferro pode conter compostos solúveis em água ou até mesmo insolúveis em água

que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de ferro. A título de exemplo adicional, o fertilizante contendo micronutriente ferro pode conter materiais orgânicos tais como resíduos de planta que foram misturados ou de outra maneira combinados com a composição de polifosfato de ferro para melhorar as características de manuseamento de material do fertilizante contendo micronutriente ferro.

As composições de polifosfato de ferro podem ser preparadas através de combinação de um material de fonte de ferro, ácido fosfórico (preferivelmente não contendo mais do que 60% de P_2O_5) e, opcionalmente, um ou mais materiais adicionais para formar uma mistura de reação e reação dos componentes da mistura para formar o polifosfato de ferro. Os materiais adicionais opcionais incluem, por exemplo, um ou mais dos outros micronutrientes primários descritos aqui, um ou mais dos micronutrientes secundários descritos aqui e outras composições macronutrientes ou micronutrientes desejavelmente incluídas na composição de polifosfato. O material de fonte de ferro pode ser qualquer fonte de ferro que seja compatível com o processo de polimerização da presente invenção. Tais fontes incluem, por exemplo, hidróxido de ferro de goetita e hematita, óxido ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, cloreto férrico e sulfato férrico.

20 Fertilizantes Contendo Dois ou Mais Micronutrientes

Conforme mencionado, o polifosfato de metal micronutriente pode conter dois ou mais micronutrientes primários, um ou mais micronutrientes primários e um ou mais micronutrientes secundários. Em geral, fertilizantes que contêm dois ou mais micronutrientes primários contêm pelo menos 0,1% em peso de nutrientes primários, mais tipicamente pelo menos 1% em peso de cada um dos micronutrientes primários. Ainda, os metais micronutrientes primários podem estar presentes em qualquer uma das concentrações mencionadas aqui com relação aos fertilizantes contendo o micronutriente cobalto, fertilizantes contendo o micronutriente cromo, fertilizantes contendo o micronutrientes cobre, fertilizantes contendo o micronutriente ferro, fertilizantes contendo o micronutriente manganês e fertilizantes contendo o micronutriente zinco. Por exemplo, o fertilizante pode conter 1-5% em peso de

cobalto, 1-20% em peso de cobre, 1-7% em peso de cromo, 1-15% em peso de ferro, 1-20% em peso de manganês e/ou 1-30% em peso de zinco. Ainda, o fertilizante pode compreender opcionalmente um ou mais dos micronutrientes secundários tais como um ou mais de boro, molibdênio e selênio.

5 Para certas aplicações, é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha uma combinação de metais micronutrientes primários. Em tal modalidade, o polifosfato de metal micronutriente contém zinco, ferro e manganês como metais micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, zinco, ferro e manganês em combinação constituem pelo menos 5%
10 em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo, em tal modalidade, zinco, ferro e manganês, em combinação, constituem pelo menos 12% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente.

 Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha zinco, ferro, manganês e cobre como metais micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, zinco, ferro, manganês e cobre, em combinação, constituem pelo menos 10% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, em tal modalidade, zinco, ferro, manganês e cobre, em combinação, constituem pelo
15 menos 14% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, em tal modalidade, zinco, ferro, manganês e cobre, em combinação, constituem cerca de 15-25% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. Individualmente, zinco pode constituir cerca de 5-15% em peso, ferro pode constituir cerca de 3-5% em peso,
20 manganês pode constituir cerca de 1-2% em peso e cobre pode constituir cerca de 0,5-1% em peso da composição.

 Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha ferro e manganês como metais micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, ferro e manganês, em combinação, constituem
30 pelo menos 5% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo, adicional, em tal modalidade, ferro e manganês, em combinação, constituem pelo menos 10% em peso da composição de poli-

fosfato de metal micronutriente. Individualmente, por exemplo, zinco pode constituir cerca de 3-10% em peso e ferro pode constituir cerca de 3-10% em peso da composição.

5 Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha ferro, manganês e cobre como metais micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, ferro, manganês e cobre, em combinação, constituem pelo menos 6% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, em tal modalidade, ferro, manganês e cobre, em combinação, constituem pelo menos 12% em peso da
10 composição de polifosfato de metal micronutriente.

Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha um ou mais dos micronutrientes primários e um ou mais dos micronutrientes secundários revelados aqui. Por exemplo, em uma modalidade o polifosfato de metal micronutriente pode conter pelo menos
15 2% em peso de zinco e pelo menos 0,1% em peso de boro. A título de exemplo adicional, em uma modalidade o polifosfato de metal micronutriente pode conter pelo menos 22% em peso de zinco e pelo menos 2% em peso de boro.

Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha zinco, ferro, manganês e molibdênio como micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, zinco, ferro e manganês, em combinação, constituem pelo menos 5% em peso e molibdênio constitui pelo menos 0,01% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A título de exemplo adicional, em tal modalidade, zinco, ferro e manganês, em
20 combinação, constituem pelo menos 13% em peso e molibdênio constitui pelo menos 0,3% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente.
25

Para outras aplicações é preferido que o polifosfato de metal micronutriente contenha zinco, ferro, manganês, cobre e boro como micronutrientes. Por exemplo, em tal modalidade, zinco, ferro, cobre e manganês, em
30 combinação, constituem pelo menos 5% em peso e boro constitui pelo menos 0,05% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente. A

título de exemplo adicional, em tal modalidade, zinco, ferro, cobre e manganês, em combinação, constituem pelo menos 14% em peso e boro constitui pelo menos 0,9% em peso da composição de polifosfato de metal micronutriente.

5 Métodos de Produção de Fertilizantes

Em uma modalidade ilustrativa, os fertilizantes são produzidos através de aquecimento dos compostos contendo metal tais como óxidos de metal, carbonatos de metal, ou combinações dos mesmos, com ácido fosfórico, e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água. Em uma modalidade, aquecimento dos compostos contendo metal tais como óxidos de metal, carbonatos de metal, ou combinações dos mesmos, com ácido fosfórico, e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água, produz polifosfatos e ou não produz ortofosfato ou produz uma quantidade relativamente não-substancial de ortofosfato. Em uma modalidade alternativa, os fertilizantes são produzidos através de preaquecimento de ácido fosfórico e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água para entre cerca de 60°C e 140°C, e então combinando compostos contendo metal tais como óxidos de metal, carbonatos de metal ou combinações dos mesmos. Em uma modalidade, a etapa de polimerização não inclui um agente de condensação tal como ureia. Em uma modalidade utilizando ácido sulfúrico, preferivelmente há menos do que cerca de 5 por cento em peso de ácido sulfúrico, alternativamente menos do que cerca de 3 por cento em peso de ácido sulfúrico, alternativamente menos do que cerca de 1 por cento em peso de ácido sulfúrico, com base no peso de ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

Sem desejar ser limitado pela teoria, a Requerente acredita que se os compostos contendo metal forem primeiro dissolvidos em ácido fosfórico, e/ou ácido sulfúrico, em razões molares menores do que aquelas requeridas para produzir os fosfato di-hidrogênios, a polimerização por condensação de polifosfato pode ocorrer em temperaturas relativamente baixas, cerca de 100°C a 160°C, alternativamente entre cerca de 100°C a 140°C, quando água é adicionada, o que facilita a processabilidade. Ainda, sem desejar ser limitado pela teoria, a adição de água mantém a fluidez do(s) inter-

mediário(s) de polifosfato, o que também facilita a processabilidade.

Ainda, se desejar ser limitado pela teoria, a Requerente acredita que se os compostos contendo metal forem dissolvidos em um ácido fosfórico preaquecido, formação de precipitados de ortofosfatos de metal é minimizada porque a reação de polimerização acontece dentro de um espaço de tempo mais curto após o composto de metal ser adicionado. Isto permite que temperaturas de polimerização sejam atingidas mais rápido, o que permite que polimerização ocorra antes que uma quantidade substancial do fosfato de metal seja capaz de precipitar, isto é, a taxa de polimerização para fosfato de metal é maior rápida do que a taxa de precipitação de fosfato de metal.

Ainda, sem desejar ser limitado pela teoria, a adição de água pode dissolver parcialmente qualquer precipitado de ortofosfato produzido. O processo de preaquecimento de ácido fosfórico antes da adição de composto de metal é preferido com compostos de metal que precipitam como ortofosfato e ortofosfato que têm propriedades de cimentado e onde a quantidade de ácido fosfórico é menor do que a quantidade estequiométrica requerida para produzir o fosfato di-hidrogênio deste íon de metal. Como um exemplo profético não-limitante, se polifosfato de zinco for produzido em razões molares de Zn:P de menos do que 1:2, através da adição de óxido de zinco a ácido fosfórico e então aquecimento da mistura, uma quantidade substancial de ortofosfato de zinco pode precipitar quando taxas de aquecimento são lentas. Ortofosfato de zinco tem propriedades de cimento e não é geralmente solúvel em HO diluído. Se deixada por algumas horas, a mistura de zinco-ácido fosfórico poderia formar uma quantidade relativamente grande de precipitado branco, o que pode formar uma camada tipo cimento no fundo do recipiente. A camada tipo cimento poderia ser geralmente insolúvel e poderia obstruir o recipiente de reação e o agitador. Em contraste, uma quantidade relativamente pequena de precipitado branco de fosfato de zinco se formaria se a reação fosse realizada através da adição do composto de zinco a um ácido fosfórico preaquecido, e então aquecimento da mistura na presença de água.

Em uma modalidade, a adição de reagentes contendo metal

primário é realizada em duas etapas: primeiro, os compostos de metal primário menos reativos são dissolvidos em ácido fosfórico através de aquecimento e então os compostos de metal primário mais reativos são adicionados à mistura. Conforme aqui usado, os termos "menos reativo" e "mais reativo" são termos relativos usados para comparar a reatividade de um composto com ácido fosfórico. Como um exemplo não-limitante, carbonato de ferro é mais reativo do que óxido de ferro e carbonato de manganês é mais reativo do que óxido de manganês. Sem desejar ser limitado pela teoria, frequentemente o composto menos reativo é o composto menos básico; no entanto, esta regra geral não se aplica sempre. Por exemplo, óxido de ferro precipitado e o minério de óxido de ferro natural variam amplamente em sua reatividade e têm quase o mesmo pH. Conforme aqui usado, os termos "básico inferior", "básico superior", e similar, são termos relativos usados para comparar duas ou mais bases. Como um exemplo não-limitante, um composto tendo um pH de 8 é uma base menor, básico inferior ou menos básico, comparado com um composto tendo um pH maior, por exemplo, 10. Conforme aqui usado, o termo mistura significa a combinação de dois ou mais componentes. Os dois ou mais componentes podem, ou não, reagir uns com os outros ou outros componentes uma vez adicionados.

Continuando com a modalidade ilustrativa acima, compostos de metal primário reativos inferiores podem incluir óxidos de zinco, óxidos de ferro, óxidos de cobre, óxidos de cromo e misturas dos mesmos. Compostos de metal primário reativos superiores podem incluir óxidos de magnésio, carbonatos de magnésio, carbonatos de cobre, carbonatos de zinco, carbonatos de ferro e misturas dos mesmos. No entanto, qualquer óxido ou carbonato ou metal de um micronutriente pode ser utilizado, e a ordem de sua adição depende da reatividade relativa dos compostos de metal com ácido fosfórico. Ainda, embora dissolução dos compostos contendo metal primário em duas etapas seja preferida, dissolução dos compostos contendo metal primário pode ser conduzida em quaisquer números de etapas, incluindo uma, duas, três, quatro ou mais.

Após o composto de metal primário reativo inferior ser adiciona-

do ao ácido fosfórico, e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente água, a mistura pode ser aquecida para entre cerca de 100°C e cerca de 160°C, alternativamente entre cerca de 100°C e cerca de 140°C, alternativamente entre cerca de 120°C e cerca de 140°C, alternativamente para cerca de 130°C, alternativamente para cerca de 120°C. Então, o composto de metal primário reativo superior pode ser adicionado à mistura do composto de metal reativo inferior e ácido fosfórico. Contemporaneamente com a adição do composto de metal primário reativo superior, ou após a adição do metal primário reativo superior, água é preferivelmente adicionada à mistura do composto de metal primário reativo inferior, ácido fosfórico e opcionalmente ácido sulfúrico e opcionalmente o composto de metal primário reativo superior. A mistura do composto de metal primário reativo inferior, ácido fosfórico, opcionalmente ácido sulfúrico, composto de metal primário reativo superior e água é preferivelmente aquecida para entre cerca de 100°C e cerca de 140°C, alternativamente entre cerca de 120°C e cerca de 140°C, alternativamente para cerca de 130°C, alternativamente para cerca de 120°C e polimerização ocorre.

Em uma modalidade, a quantidade de água adicionada à mistura de reação para produzir o polifosfato é pelo menos cerca de 4 moles de água para cada mol de micronutriente. Em algumas modalidades, a quantidade de água adicionada à mistura de reação para produzir o polifosfato é ainda maior. Por exemplo, em uma modalidade, pelo menos 5 moles de água são adicionados para cada mol de micronutriente. A título de exemplo adicional, em uma modalidade pelo menos 6 moles de água são adicionados para cada mol de micronutriente. Em geral, a fonte da água pode ser qualquer composição aquosa que não interfira com a reação. Desta maneira, por exemplo, ela pode ser água, sozinha, ela pode ser um ácido de diluição tal como ácido sulfúrico de diluição ou ela pode ser uma base de diluição tal como hidróxido ou carbonato de sódio. Em tal modalidade, o próprio ácido fosfórico é a fonte de água. Com base em evidência até agora, e sem desejar ser limitado por nenhuma teoria particular, parece no momento que ambas a água livre e a água estrutural da molécula de H_3PO_4 ajudam na rea-

ção. Desta maneira, se ácido mais fosfórico for adicionado, menos água é necessário. Como um exemplo, se um mol de zinco for reagido com 2,5 moles de fósforo a partir de ácido fosfórico de resistência 56% de P_2O_5 , então moléculas de H_2O suficientes estão presentes para a reação. Se a quantidade de ácido for reduzida para o grau que um mol de zinco é reagido com 1,8 mol de fosfato a partir de ácido fosfórico de resistência 56% de P_2O_5 então água extra é preferivelmente adicionada. Uma vez que há uma redução em ácido em 0,8 mol de fósforo, água associada com 0,8 mol de fósforo em ácido fosfórico é adicionada. Esta quantidade é cerca de 32 gramas. Quantidades um pouco maiores de água são preferidas para manganês; tipicamente cerca de 10 moles de água são adicionados à mistura de reação para cada mol de manganês. Similarmente, quantidades um pouco maiores de água são preferidas para ferro dependendo da fonte de ferro, cerca de 10 moles de água são preferivelmente adicionados à mistura de reação para cada mol de ferro se goetita for usada em reação e cerca de 20 moles de água são preferivelmente adicionados para cada mole de ferro se hematita for usada em reação. Hematita requer mais água do que goetita porque a hematita é um mineral resistente e dissolve apenas parcialmente em quantidades menores do que estequiométricas de ácido fosfórico. Água auxilia na dissolução da hematita antes da polimerização ocorrer. Se água suficiente não estiver presente, apenas uma fração da hematita dissolve e polimeriza tendo resíduo não-reagido. Ainda, com base na evidência obtida até agora e sem desejar ser limitado pela teoria, parece que água adicional também influencia positivamente a natureza física do sistema de reação. Em geral, conforme a proporção de água diminui, o sistema de reação aumenta em viscosidade quando do aquecimento e pode endurecer antes das temperaturas de polimerização serem atingidas. Com água suficiente, o sistema de reação é um líquido quase homogêneo que retém sua fluidez até temperaturas de polimerização e o produto então formado tem melhor solubilidade em citrato 2% e DTPA 0,005M.

Em modalidades incluindo aniônicos micronutrientes secundários tais como boro, cloro, iodo, molibdênio e selênio, o ácido fosfórico pode

ser adicionado em dois estágios. Preferivelmente, os micronutrientes secundários são adicionados como uma solução de seus sais de sódio, potássio, amônio ou hidrogênio em água. Sem desejar ser limitado pela teoria, a Requerente acredita que se todo o ácido fosfórico for adicionado à primeira
5 mistura, então ortofosfato suficientes podem não estar disponíveis para formar polifosfatos com os compostos adicionados nos últimos estágios de reação. Se todo o ácido fosfórico for adicionado à primeira mistura, uma massa pastosa pode ser obtida, a qual poderia solidificar antes das temperaturas de polimerização requeridas, oposto a um líquido de polifosfato transparente.
10 Desta maneira, alguma quantidade de ácido fosfórico, conforme estimado ser requerido para ligação com os aniônicos, é preferivelmente adicionada à mistura de reação final, antes de aquecimento para o estágio de polimerização final. Ainda sem desejar ser limitado pela teoria, a Requerente acredita que devido ao fato dos aniônicos poderem formar precipitados com fosfato
15 ou outros micronutrientes no sistema de reação, adição dos mesmos como uma solução pode auxiliar na fabricação de uma mistura homogênea dos aniônicos no fosfato líquido e dispersá-los mais uniformemente na cadeia de polifosfato, o que dá um produto mais uniforme.

Preferivelmente, para qualquer íon de metal M^{n+} , onde n^+ é a valência do íon de metal, a razão molar de fósforo para metal é menos do que
20 cerca de $n:1$. Por exemplo, se o íon de metal tiver uma valência de $+2$, a razão molar de fósforo para o metal é menos do que $2:1$ (por exemplo, 1,9 mol ou menos de fósforo para cada mol de metal). Desta maneira, para um fertilizante de zinco a razão molar de fósforo para zinco é menos do que $2:1$,
25 preferivelmente cerca de $1,67:1$. Para um fertilizante de ferro micronutriente a razão molar de fósforo para ferro férrico é menos do que $3:1$, preferivelmente cerca de $2,85:1$. Sem desejar ser limitado pela teoria, ao realizar a reação em razões de fósforo menores do que aquelas requeridas para produzir o di-hidrogeno ortofosfato, a reação de polimerização ocorre em uma
30 temperatura menor e em uma taxa mais rápida, o que reduz as necessidades de energia e aumenta a capacidade de processamento.

Em uma modalidade alternativa, para qualquer íon de metal M^{n+} ,

onde $n+$ é a valência do íon de metal, a razão molar de fósforo para metal é maior do que cerca de $n:1$. Por exemplo, se o íon de metal tiver uma valência de $+3$, a razão molar de fósforo para metal é maior do que $3:1$ (por exemplo, 3,1 moles ou mais de fósforo para cada mol de metal).

5 Em uma modalidade adicional, para qualquer íon de metal M^{n+} , onde $n+$ é a valência do íon de metal, a razão molar de fósforo para o metal é igual a cerca de $n:1$. Por exemplo, se o íon de metal tiver uma valência de $+2$, a razão molar de fósforo para o metal é igual a $2:1$ (por exemplo, 2 moles de fósforo para cada mol de metal).

10 Em uma modalidade, o fosfato micronutriente é derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e cátions (outros que não prótons) na quantidade estequiométrica requerida para a conversão completa do cátion e ácido fosfórico nos fosfato di-hidrogênios correspondentes. A título de exemplo, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação
15 contendo a quantidade estequiométrica de ácido fosfórico e zinco (um cátion divalente) como o único cátion (outros que não prótons), a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação será $2:1$. Por meio de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo a quantidade estequiométrica de ácido fosfórico e zinco e ferro (em seu estado
20 divalente) como os únicos cátions (outros que não prótons), a razão molar do fósforo para as quantidades combinadas dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será $2:1$, respectivamente. A título de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo a quantidade estequiométrica de ácido fosfórico e um número igual de moles
25 de cada zinco e ferro (em seu estado trivalente) como os únicos cátions (outros que não prótons), a razão molar de fósforo para as quantidades combinadas dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será $2,5:1$, respectivamente.

 Embora geralmente menos preferido, em certas modalidades o
30 fosfato micronutriente é derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e cátions (outros que não prótons) com a quantidade de ácido fosfórico sendo maior do que a quantidade estequiométrica requerida para a

conversão completa dos cátions nos fosfato di-hidrogênios correspondentes. A título de exemplo, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e zinco com zinco sendo o único cátion (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo maior do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação será maior do que 2:1. A título de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico, zinco e ferro (em seu estado divalente) com zinco e ferro sendo os cátions únicos (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo maior do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para as quantidades combinadas dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será maior do que 2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e quantidades equimolares de zinco e ferro (em seu estado trivalente), com zinco e ferro sendo os únicos cátions (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo maior do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para as quantidades combinadas dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será maior do que 2,5:1, respectivamente.

Em outras modalidades mais preferidas, o micronutriente fosfato é derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e cátions (outros que não prótons) com a quantidade de ácido fosfórico sendo menor do que a quantidade estequiométrica requerida para a conversão completa dos cátions nos fosfato di-hidrogênios correspondentes. A título de exemplo, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e zinco com zinco sendo o único cátion (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo menor do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação será menor do que 2:1. A título de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico, e zinco e ferro (em seu estado divalente), com zinco e ferro sendo os únicos cátions (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo menor do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para as quantidades combinadas

dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será menos do que 2:1, respectivamente. A título de exemplo adicional, se um polifosfato for derivado de uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e quantidades equimolares de zinco e ferro (em seu estado trivalente), com zinco e ferro sendo apenas os únicos cátions (outros que não prótons) e a quantidade do ácido fosfórico sendo menor do que a quantidade estequiométrica, a razão molar de fósforo para as quantidades combinadas dos dois cátions, zinco e ferro, na mistura de reação será menor do que 2,5:1, respectivamente.

Em uma modalidade preferida a mistura de reação contém menos ácido fosfórico do que a quantidade estequiométrica requerida para a formação de di-hidrogeno ortofosfato de zinco, a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação sendo menor do que 2:1 e, em algumas modalidades, menor do que 1,9:1, respectivamente. Em outra modalidade exemplar, a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação é menor do que 1,7:1, por exemplo, 1,67:1, respectivamente.

Em outra modalidade preferida a mistura de reação contém menos ácido fosfórico do que a quantidade estequiométrica requerida para a formação de di-hidrogeno ortofosfato de manganês, a razão molar de fósforo para manganês na mistura de reação é menor do que 2:1 e, em algumas modalidades, menos do que 1,9:1, respectivamente.

Em ainda outras modalidades preferidas, a mistura de reação contém menos ácido fosfórico do que a quantidade estequiométrica requerida para a formação de di-hidrogeno ortofosfato de ferro, a razão molar de fósforo para ferro na mistura de reação sendo menor do que 3:1 e, em algumas modalidades, menor do que 2,95:1, respectivamente. Em outra modalidade exemplar, a razão molar de fósforo para ferro na mistura de reação é 2,85:1.

Em uma modalidade preferida a mistura de reação contém menos ácido fosfórico do que a quantidade estequiométrica requerida para a formação de fosfato di-hidrogênio de cobre, a razão molar de fósforo para cobre na mistura de reação sendo menos do que 2:1 e, em algumas modalidades, menos do que 1,95:1, respectivamente. Em outra modalidade exem-

plar, a razão molar de fósforo para cobre na mistura de reação é 1,9:1.

A etapa de polimerização pode ter terminada quando o produto é solúvel em cerca de dois por cento em peso de ácido cítrico ou ácido clorídrico normal 0,01. Sem desejar ser limitado pela teoria, o produto é preferivelmente aquecido até que um pouco antes dele se tornar insolúvel em ácido cítrico ou ácido clorídrico normal 0,001, uma vez que polimerização em excesso pode causar insolubilização em ácido e reduzir a disponibilidade de nutrientes para plantas.

O produto fertilizante pode ser despejado do reator e esfriado. Quando a temperatura do produto atinge abaixo de cerca de 90°C, água pode ser adicionada para aumentar a fluidez do produto; ainda, o produto fertilizante pode ser agitado para aumentar mais e/ou manter a fluidez. O produto fertilizante pode também ser neutralizado com uma base de neutralização, seco e triturado para um pó.

Bases de neutralização preferidas incluem óxidos de manganês, carbonatos de magnésio, óxidos de cálcio, carbonatos de cálcio, hidróxidos de amônio, carbonatos de amônio, hidróxidos de sódio, carbonatos de sódio e combinações dos mesmos. Uma quantidade suficiente de base de neutralização pode ser adicionada para levar o pH do produto para entre cerca de 3 e cerca de 7, alternativamente entre cerca de 4 e 5. Sem desejar ser limitado pela teoria, o pH de neutralização determina a friabilidade do produto. Por exemplo, neutralização para um pH de cerca de 4 antes da secagem pode produzir um produto relativamente altamente friável enquanto neutralização para um pH de cerca de 6 antes da secagem pode dar um produto tendo uma friabilidade relativamente baixa. Preferivelmente, o produto fertilizante é triturado para um tamanho de partícula médio de menos do que cerca de 200 mesh, alternativamente menos do que cerca de 150 mesh, alternativamente menos do que cerca de 100 mesh.

A figura 1 provê um fluxograma exemplar para a preparação de polifosfatos de metal micronutriente contendo um ou mais metais micronutrientes primários de acordo com uma modalidade da presente invenção. Em uma primeira etapa, o reator é carregado com ácido fosfórico e opcionalmen-

te uma quantidade pequena de ácido sulfúrico. Se metais menos reativos (por exemplo, óxido de zinco e óxido de ferro) e (i) metais mais reativos (por exemplo, carbonato de manganês, óxido de manganês; carbonato de cobre ou (ii) molibdato ou borato tiverem que ser incluídos na mistura de reação, os metais menos reativos são preferivelmente carregados na mistura de reação primeiro, e deixados dissolver por um período antes dos metais mais reativos/molibdato ou borato serem adicionados. Após os micronutrientes serem carregados na mistura de reação, água adicional é preferivelmente adicionada à mistura de reação e a mistura de reação é então aquecida e agitada para produzir um líquido tendo uma viscosidade fluida, mas do tipo xarope. O produto de reação é então removido do reator, deixado esfriar e neutralizado. Conforme ilustrado, o produto de reação é neutralizado com amônia, mas outras bases podem ser usadas conforme descrito em outro ponto aqui. O produto é então seco e preferivelmente pulverizado para um produto granular, sólido, tendo um tamanho de menos do que 150 mesh. Se desejado, o produto pode ser revestido em partículas de bentonita ou fertilizante (por exemplo, um fertilizante macronutriente). Deve ser notado que as temperaturas identificadas no fluxograma para as várias etapas são apenas exemplares; tais etapas podem ser realizadas em outras temperaturas dentro das faixas descritas aqui.

A figura 2 provê um fluxograma exemplar para a preparação de um polifosfato de metal micronutriente contendo zinco como um micronutriente de acordo com uma modalidade da presente invenção. Em uma primeira etapa, o reator é carregado com ácido fosfórico e uma fonte de zinco (por exemplo, óxido de zinco) é introduzida para formar a mistura de reação. A mistura de reação é agitada e aquecida. Após um período de tempo, mais água é preferivelmente adicionada à mistura de reação e a mistura de reação é então aquecida e agitada por um período de tempo. O produto de reação é então removido do reator, deixado esfriar e neutralizado. Conforme ilustrado, o produto de reação é neutralizado com óxido de magnésio, mas outras bases podem ser usadas conforme descrito em outro ponto aqui. O produto é então seco e preferivelmente pulverizado para um produto granu-

lar, sólido, tendo um tamanho de menos do que 150 mesh. Se desejado, o produto pode ser revestido em partículas de bentonita ou fertilizante (por exemplo, um fertilizante macronutriente). Deve ser notado que as temperaturas identificadas no fluxograma para as várias etapas são apenas exemplares; tais etapas podem ser realizadas em temperaturas dentro das faixas descritas aqui.

A figura 3 provê um fluxograma exemplar para a preparação de polifosfato de metal micronutriente contendo ferro, zinco, manganês, cobre e boro como micronutrientes de acordo com uma modalidade da presente invenção. Em uma primeira etapa, o reator é carregado com ácido fosfórico e uma fonte de ferro (por exemplo, hematita) é introduzida para formar a mistura de reação. A mistura de reação é preferivelmente agitada e aquecida por um período de tempo antes de uma fonte de zinco (por exemplo, óxido de zinco) ser introduzida na mistura de reação. A mistura de reação é então aquecida e agitada por um período de tempo antes de uma fonte de manganês, uma fonte de cobre e ácido fosfórico adicional serem adicionados à mistura de reação. A mistura de reação é então aquecida e agitada por um período de tempo antes de uma solução de ácido bórico ser adicionada à mistura de reação. Após a mistura de reação ser aquecida e agitada por um período de tempo, o produto de reação é removido do reator, deixado esfriar e neutralizado. Conforme ilustrado, o produto de reação é neutralizado com óxido de manganês, mas outras bases podem ser usadas conforme descrito em outro local aqui. O produto é então seco e preferivelmente pulverizado em um produto granular, sólido, tendo um tamanho de menos do que 150 mesh. Se desejado, o produto pode ser revestido sobre partículas de bentonita ou fertilizante (por exemplo, um fertilizante macronutriente). Deve ser notado que as temperaturas identificadas no fluxograma para as várias etapas são apenas exemplares; tais etapas podem ser realizadas em outras temperaturas dentro das faixas descritas aqui.

A figura 4 provê um fluxograma mais generalizado, mas ainda exemplar, para a preparação de um polifosfato de metal micronutriente contendo qualquer um dos micronutrientes primários e secundários. Conforme

anteriormente descrito, ácido fosfórico, e opcionalmente uma pequena quantidade de ácido sulfúrico, é carregado no reator. Dependendo do(s) micronutriente(s) a ser(em) incluídos, há várias posições para a(s) próxima(s) etapa(s). Em uma primeira opção, isto é, quando zinco será apenas micronutriente, o ácido fosfórico é aquecido antes de uma fonte de zinco (por exemplo, 5 óxido de zinco) ser adicionada. Em uma segunda opção, isto é, quando ferro será incluído como um micronutriente e minério de ferro (Fe_2O_3) é usado como uma fonte para o ferro, minério de ferro que é introduzido no ácido fosfórico, a mistura de reação é aquecida e agitada por um período, antes de 10 uma fonte de zinco (por exemplo, óxido de zinco) ser opcionalmente adicionada. Em uma terceira opção, isto é, quando ferro é opcionalmente incluído como um micronutriente, mas a fonte de ferro é óxido de ferro, os compostos de metal reativos inferiores e opcionalmente soluções de micronutrientes secundários são adicionados à mistura de reação. Quando do término 15 da primeira, segunda ou terceira etapa opcional, a mistura de reação é aquecida por um período. Dependendo do(s) micronutriente(s) a ser(em) incluído(s), a etapa de aquecimento é seguida por mais três opções para a(s) etapa(s) que segue(m). Em uma primeira opção, isto é, quando zinco será o único micronutriente, água é opcionalmente adicionada à mistura de reação. 20 Em uma segunda opção, isto é, quando micronutrientes secundários não devem ser incluídos como um micronutriente, mas fontes de metal reativo mais ativas são opcionalmente incluídas, as fontes de metal reativo são adicionadas à mistura de reação e mais água é opcionalmente adicionada. Em uma terceira opção, isto é, quando micronutrientes secundários são também 25 incluídos como um micronutriente, e fontes de metal mais reativo são opcionalmente incluídas, as fontes de metal mais reativo são adicionadas à mistura de reação e ácido fosfórico adicional é opcionalmente adicionado, a mistura é aquecida e uma solução de micronutrientes secundários é adicionada. Quando do término de uma dessas três opções, a mistura de reação é aquecida e agitada por um período de tempo, o produto de reação é removido 30 do reator, deixado esfriar e neutralizado. Conforme ilustrado, o produto de reação é neutralizado com óxido de magnésio, óxido de cálcio ou amônia,

mas outras bases podem ser usadas conforme descrito em outro ponto aqui. O produto é então seco e preferivelmente pulverizado em um produto granular, sólidos, tendo um tamanho de menos do que 150 mesh. Se desejado, o produto pode ser revestido em partículas de bentonita ou fertilizante (por exemplo, um fertilizante macronutriente). Deve ser notado que as temperaturas identificadas no fluxograma para as várias etapas são apenas exemplares; tais etapas podem ser realizadas em outras temperaturas dentro das faixas descritas aqui.

Utilização de Fertilizantes

10 O produto fertilizante em pó pode ser adicionado a solo contendo pelo menos uma planta a ser fertilizada. Alternativamente, o produto fertilizante em pó pode ser adicionado a solo, que vai receber pelo menos uma planta a ser fertilizante. Sem desejar ser limitado pela teoria, sistemas de raiz das plantas vão liberar ácidos para absorver nutrientes do solo. Desta
15 maneira, uma vez que o sistema de raiz das plantas requer nutrientes ele libera ácido que dissolve o produto fertilizante em pó e provê nutrição para o sistema de raiz e planta.

Os fertilizantes podem ser misturados com vários aditivos antes de serem adicionados ao solo. Aditivos adequados incluem outros fertilizantes, pesticidas, agroquímicos, bentonita e atapulgita. Exemplos não-limitantes de outros fertilizantes incluem ureia, fosfato de diamônio e muriato de potassa. Exemplos não-limitantes de outros pesticidas incluem 2-4D, parationa, malationa e s-triazinas. Exemplos não-limitantes de outros aditivos e agroquímicos incluem esterco, gipso, dolomita e hormônios do crescimento
25 de planta.

Alternativamente, os fertilizantes podem ser usados como um revestimento para grânulos de outros fertilizantes listados acima, grânulos de argila da China, bentonita e atapulgita. Ainda, os fertilizantes podem ser revestidos em sementes incluindo soja, milho e trigo. Ainda, os fertilizantes
30 podem ser suspensos e adicionados ao solo como uma suspensão. Ainda, os fertilizantes podem ser granulados sozinhos ou em combinação com argila da China, bentonita, atapulgita ou outros fertilizantes.

Outro uso opcional dos fertilizantes revelados aqui é como um suplemento de alimentação animal. O fertilizante pode ser misturado com as rações animais tal como grão.

5 Tendo descrito a invenção em detalhes, será aparente que modificações e variações são possíveis sem se afastar do escopo da invenção definida nas reivindicações apensas. Os exemplos não-limitantes que seguem são providos para ilustrar mais a presente invenção e aqueles versados na técnica devem, à luz da presente invenção, compreender que muitas mudanças podem ser feitas nas modalidades específicas que são reveladas
10 e ainda obter um resultado igual ou similar sem se afastar do espírito e do escopo da invenção.

Exemplos

Nos exemplos que seguem, os métodos que seguem foram usados para caracterizar os materiais:

15 Teor de micronutriente total: 50 miligramas de amostra foram dissolvidos em 3 mililitros de ácido sulfúrico concentrado através de aquecimento por alguns minutos. A solução foi diluída e filtrada. Micronutriente em
20 solução foi analisado através de espectroscopia de absorção atômica.

Teor de fósforo total: 50 miligramas de amostra foram fundidos
20 com hidróxido de sódio em um cadinho de níquel e transformados em solução com água. Fósforo foi determinado através do método de cor azul do molibdênio. (*Soil Chemical Analysis*, M.L. Jackson, 1973, Prentice Hall, Nova Delhi).

Comprimento de cadeia Médio Numérico: o método tritrimérico
25 relatado por Van Wazer foi seguido (Van Wazer, J.R. 1966. *Phosphorus and its compounds*, Vol. 1. *Interscience*, New York, N.Y; Ray S K, Chandra P K, Varadachari C e Ghosh K (1998)). Para remoção de interferências de cátion de metal micronutriente antes da determinação titrimérica de comprimento de cadeia de polifosfato, os procedimentos descritos na referência que se-
30 guem foram usados: *Journal of Agricultural & Food Chemistry* [Americal Chemical Society] 46 2222-2226).

Para solubilidades, o tamanho de malha de menos do que 150

mesh foi usado.

Solubilidade em água: 50 miligramas de amostra foram postos em um frasco cônico e 50 mililitros de água foram adicionados a ele. Isto foi posto em um agitador giratório por 10 minutos, então filtrado lavado e levado para volume. Micronutriente em solução foi analisado através de espectroscopia de absorção atômica. Quantidade de micronutriente solubilizado foi expressa como uma porcentagem de micronutrientes totais determinada como descrito acima.

Solubilidade de citrato: 50 miligramas de amostras foram postos em cada um de quatro frascos cônicos e 25 mililitros de ácido cítrico 2% foram adicionados a cada frasco. Esses foram postos em um agitador giratório por 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Eles foram então filtrados, lavados e feitos em volume. Micronutriente em solução foi analisado através de espectroscopia de absorção atômica. A quantidade de micronutriente solubilizado foi expressa como uma porcentagem de micronutriente total determinada conforme descrito acima.

Solubilidade de DTPA: Solubilidade das amostras em DTPA 0,005 M foi determinada conforme descrito acima para solubilidade de citrato, exceto que períodos de agitação foram de 30, 60, 90, 120 e 180 minutos.

Solubilidade de HCl 0,1N: Solubilidade das amostras em HCl 0,1N foi determinada conforme descrito acima para solubilidade de citrato, exceto que períodos de agitação foram para 30, 60 e 90 minutos.

pH: O pH dos fertilizantes foi registrado em um medidor de pH em uma suspensão de fertilizante:água 1:10.

Ressonância Magnética Nuclear: RMN P31 de amostras sólidas foi registrada.

Espectros de infravermelho: Espectros de IR de amostras de pó foram registradas usando KBr como matriz.

Viscosidade: Viscosidade cinemática foi registrada em um banho de temperatura controlada como para padrões ASTM.

Difração de raio X: XRD da amostra em pó foi registrada em um difratômetro de raio X usando radiação $K\alpha$ Cu em uma taxa de varredura de $2^\circ 2\theta$

por minuto.

Exemplo 1

Fertilizante Contendo Zinco

Razão molar Zn:P = 1:1,75; neutralizado com NH_4OH

5 O fertilizante deste exemplo um foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar Zn:P = 1:1,75. Ácido fosfórico de grau comercial (58,5% P_2O_5), 21,2 gramas, foi posto em um béquer e 8,4 gramas de óxido de zinco foi adicionado. Dois mililitros de água foram adicionados e a suspensão foi agitada com um bastão de vidro. Ela foi então
10 aquecida em um forno de mufla a 140°C . Após 30 minutos o óxido de zinco dissolveu e uma solução quase transparente foi obtida (alguns cristais brancos foram observados, possivelmente devido à precipitação de fosfatos de zinco). A temperatura do líquido neste estágio foi 120°C . O béquer foi removido do forno e 3 mililitros de água foram adicionados a ele e agitados. O
15 béquer foi posto mais uma vez no forno e aquecido mais por mais 30 minutos e então removido. Neste estágio, o líquido tinha a consistência de um xarope espesso e a temperatura do reagente era 135°C .

Uma amostra pequena foi obtida após a reação de polimerização e testada quanto à solubilidade em ácido cítrico 2%. A amostra dissolveu completamente dentro de 10 minutos. Após remoção da amostra do forno ela foi deixada esfriar para cerca de 85°C . Então, dois mililitros de água foram adicionados. Quando o líquido tinha esfriado para temperatura ambiente, uma solução de amônia líquida (NH_3 25%) foi adicionada em uma corrente com agitação contínua. Durante este período o béquer foi posto em um
25 banho de água cheio com água em temperatura ambiente. Solução de amônia suficiente foi adicionada (24 mililitros) para aumentar o pH da suspensão para entre 3,5 e 4,0. Neste estágio, uma suspensão branca foi formada. O produto foi despejado em um prato de secagem e seco em um forno a 75°C . Após ele ter sido seco, a amostra foi triturada à mão em um pilão. Ela foi
30 peneirada em uma peneira de 150 mesh.

Quando da análise, o produto mostrou 24,5 por cento em peso de zinco e 20,3 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalente de

Zn:P foi 0,381. A solubilidade do produto em ácido cítrico a 2 por cento em peso foi 100% do total em menos de 10 minutos. Em DTPA 0,005 M, 100% do total dissolveram em menos de 45 minutos. A solubilidade do produto em ácido cítrico 2% e DTPA 0,005M com relação ao zinco total solubilizado por HCl 0,1N foi 100%.

Exemplo 2

Fertilizante Contendo Zinco

Razão molar Zn:P = 1:1,75; neutralizado com NH_4OH e MgO

Esta amostra foi preparada similarmente ao Exemplo 1, exceto que o produto fertilizante foi neutralizado com 2 gramas de óxido de magnésio (60%) e 15 mililitros de amônia líquida (NH_3 25%) para um pH de 4. Ela foi então seca conforme acima descrito e triturada à mão. O rendimento do produto foi de 30,2 gramas e o teor de zinco do produto foi 22,3% em peso. O produto era leve e poderia ser mais facilmente triturado do que a amostra que foi neutralizada com amônia sozinha.

Exemplo 3

Produção de Fertilizante Contendo Zinco (Escala de Protótipo)

Razão molar Zn:P = 1:1,75; neutralizado com NH_4OH

O recipiente do reator era recipiente de MS revestido com ladrilho de sílica com um agitador e aquecedores elétricos. 10 quilogramas de ácido fosfórico (58,5% de P_2O_5) foram postos no recipiente. 3,92 quilogramas de óxido de zinco foram então adicionados com agitação. Um litro de água foi então adicionado e aquecimento foi iniciado. Quando a temperatura líquida atingiu 125°C, a amostra era quase transparente exceto por alguns cristais de fosfatos de zinco.

Três litros de água foram em seguida adicionados ao líquido e o aquecimento foi continuado. O líquido se transformou em xarope quando sua temperatura tinha aumentado para 135°C. O aquecimento foi parado e o líquido foi despejado em um recipiente de neutralização. O recipiente era feito de SS 316L e foi equipado com um agitador. Ele era de parede dupla com uma disposição de esfriamento de água. Quando a temperatura do líquido diminuiu para cerca de 85°C, 2 litros de água foram adicionados e ele foi

agitado. Uma solução de amônia líquida (NH_3 25%) foi então adicionada em uma corrente lenta enquanto a agitação continuou, e o pH da suspensão atingiu 3,5 a 4,0. 8,5 litros de solução de amônia foram requeridos.

5 A suspensão foi despejada em bandejas e seca em um forno a 75°C . A massa seca foi triturada em um pulverizador e peneirada em 150 mesh. O rendimento do produto foi de 10,2 quilogramas. As propriedades de solubilidade deste produto eram conforme descrito no Exemplo 1.

Exemplo 4

Produção de Fertilizante Contendo Multinutriente (Escala de Laboratório)

10 Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu:Mg:P de 1,0:0,36:0,18:0,08:0,13:3,68

O fertilizante foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, óxido de ferro amarelo, carbonato de manganês e hidróxido de carbonato cúprico. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,9 mol de fósforo para cada mol de ação divalente e 2,85 moles por cada mol de cátion trivalente.

15 Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico $[1,9 * (\text{mol de zinco} + \text{mol de manganês} + \text{mol de cobre} + \text{mol de magnésio})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade era menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions em ortofosfatos di-hidrogênio.

20 90,4 gramas de ácido fosfórico (58,5% de P_2O_5) foram postos em um béquer e a ele óxido de zinco (16,34 gramas) e oxiidróxido de ferro (6,37 gramas) foram adicionados. O béquer foi aquecido em um forno a 140°C . Após 55 minutos uma solução de cor de chá forte foi obtida. A temperatura do líquido era 130°C . A amostra foi retirada do forno e carbonato de manganês (4,18 gramas), carbonato cúprico (1,85 gramas) e óxido de mag-
25 nésio (1,33 grama) foram adicionados e agitados seguido por 10 mililitros de água. O béquer foi então novamente posto no forno e aquecido por 15 minutos. No final deste período, a solução era de cor verde, tinha uma temperatura de 117°C e era um líquido fluido. A solução foi deixada esfriar para cerca de 80°C e 75 mililitros de água foram adicionados e agitados. Finalmente,
30 uma solução de amônia foi adicionada como antes, até que um pH de 5,0 a 5,5 foi atingido. Cerca de 76 mililitros de amônia foram requeridos.

A amostra foi então seca, triturada e peneirada conforme acima

descrito. O rendimento de produto a partir desta batelada foi 110,1 gramas. A amostra de produto tinha 11,8 por cento em peso de Zn, 3,6 por cento em peso de Fe, 1,8 por cento em peso de Mn, 0,9 por cento em peso de Cu, 0,73 por cento em peso de Mg, 20,8 por cento em peso de P e 13,9 por cento em peso de N. A razão de equivalente de (Zn+Fe+Mn+Cu) para equivalente de P foi 0,327. A solubilidade do Zn, Fe, Mn e Cu a partir do produto em 2 por cento de ácido cítrico era mais do que 95% do total em 30 minutos e em DTPA 0,005M era mais do que 95% do total em 60 minutos. Solubilidade do Zn, Fe, Mn e Cu a partir do produto em ácido cítrico 2% em 30 minutos e DTPA 0,005M em 60 minutos era maior do que 98% com relação àquele solubilizado por HCl 0,1N.

Exemplo 5

Fertilizante Contendo Multinutriente (Escala de Protótipo de Laboratório)

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu:Mg:P 1:0,41:0,24:0,1:0,2:4,07

10 quilogramas de ácido fosfórico (58,5%d e P_2O_5) foram postos no mesmo recipiente do reator e 1,654 quilograma de óxido de zinco (Zn 80%) e 0,736 quilogramas de oxiidróxido de ferro (Fe 62,2%) foram adicionados a ele. O recipiente foi aquecido até que a cor amarela de oxiidróxido de ferro não fosse mais visível, e a temperatura do líquido atingisse 120°C (cerca de 110 minutos). Então aquecimento foi parado e 0,552 quilogramas de carbonato de manganês (Mn 47,8%), 0,244 quilograma de carbonato de hidróxido cúprico (Cu 54%) e 0,152 quilograma de óxido de magnésio (Mg 60%) foram adicionados com agitação. 1,3 litro de água foi adicionado e os reagentes foram aquecidos mais uma vez com agitação. Quando a temperatura do líquido atingiu 100°C, a cor era verde escuro, o aquecimento foi parado (40 minutos). O líquido foi despejado em um recipiente de neutralização, conforme descrito no Exemplo 3. Quando a temperatura baixou para 80°C, 6 litros de água foram adicionados e agitados. Então, 1,68 quilograma de óxido de magnésio foi adicionado, com o que uma suspensão foi formada e seu pH era 4. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150° mesh. O produto foi seco e triturado conforme descri-

to para o fertilizante contendo zinco.

O produto incluía 9,5 por cento em peso de zinco, 3,35 por cento em peso de ferro, 1,85 por cento em peso de manganês, 0,93 por cento em peso de cobre, 7,8 por cento em peso de magnésio e 18 por cento em peso de fósforo. O comprimento de cadeia médio numérico do produto era 6,47. A razão de equivalente de (Zn+Fe+Mn+Cu) para equivalente de P era 0,320. A solubilidade do Zn, Fe, Mn e Cu do produto em 2 por cento em peso de ácido cítrico e em DTPA 0,005M em 30 minutos era mais do que 90% do total. A solubilidade de Zn, Fe, Mn e Cu do produto em ácido cítrico 2% em 30 minutos e DTPA 0,005M em 60 minutos era mais do que 95% com relação àquela solubilizada por HCl 0,1N. O pH deste fertilizante era 4,3. Ressonância magnética nuclear P31 (RMN) mostrou picos de polifosfato em 55,787, 29,869, 18,162, 1,694, -5,771, -23,103, -46,935, -73,888 ppm. Absorções de infravermelho mostraram picos em 3274,9, 2402,9, 1656,7, 1060,2, 532,5 cm⁻¹. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 5.

Exemplo 6

Produção de Fertilizante Contendo Multinutriente (Escala de Protótipo de Laboratório)

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu:Mg:P 1:1,17:1,19:0,51:0,81:10

Este processo era similar ao Exemplo 5 descrito acima. 10 quilogramas de ácido fosfórico foram usados. 0,676 quilograma de óxido de zinco (ZN 80%) e 0,86 quilograma de oxiidróxido de ferro (Fe 62,2%) foram adicionados inicialmente. A temperatura do líquido no primeiro estágio de aquecimento era cerca de 120°C. No segundo estágio, 1,13 quilograma de carbonato de manganês (Mn 47,8%), 0,5 quilograma de carbonato de hidróxido cúprico (Cu 54%), 0,27 quilograma de óxido de magnésio (Mg 60%) e 1,2 litro de água foram adicionados. O aquecimento foi parado quando a temperatura do líquido atingiu 110°C. As etapas descritas no Exemplo 5 foram então seguidas.

Exemplo 7

Fertilizante Contendo Ferro usando óxido de ferro amarelo (geotita)

Razão molar de Fe:P = 1:2,85; neutralizado com NH₄OH

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de ferro amarelo e óxido de magnésio. A quantidade total de fósforo a partir de ácido fosfórico era 2,85 moles de fósforo para cada mol de ferro. Desta maneira, a quantidade de fósforo para ácido fosfórico era [2,85 * mol de ferro]. Esta quantidade era menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de ferro nos di-hidrogenos ortofosfatos.

87 gramas de ácido fosfórico (P₂O₅ 58,5%) e 16,1 gramas de goetita (Fe 62,2%) foram postos em um béquer, o qual foi posto em um banho de óleo e aquecido por 20 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Então 20 mililitros de água foram adicionados e o aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingisse 134°C. Então ele foi retirado do aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C, 20 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 98 mililitros de amônia 12% foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 60°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

Em análise o produto mostrou 10,1 por cento em peso de ferro e 16 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalente de Fe para equivalente de P era 0,351 e o comprimento de cadeia médio numérico do produto era 7,1. O produto dissolveu 91% de ferro total em 2 por cento em peso de ácido cítrico em 60 minutos e 85% de ferro total em DTPA 0,005M em 120 minutos. Com relação à sua solubilidade em HCl 0,1N, ele dissolveu 96% de ferro total em 2 por cento em peso de ácido cítrico em 60 minutos e 90% de ferro total em DTPA 0,005M em 120 minutos. O pH deste produto era 5,5.

Exemplo 8

Produção de Fertilizante Contendo Multinutriente usando minério de ferro (Escala de Laboratório)

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu:Mg:P 1:0,41:0,24:0,1:0,2:4,07

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, partículas finas de minério de ferro (hematita), carbonato de manganês, carbonato de hidróxido cúprico e óxido de manganês. A

quantidade total de ácido fosfórico era 1,9 mol de fósforo para cada mol de cátion divalente e 2,85 moles de fósforo para cada mol de cátion trivalente. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[1,9 * (\text{mol de zinco, mol de manganês} + \text{mol de cobre} + \text{mol de magnésio})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade era menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

296 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 30,2 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 20 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . Então 50 gramas de ZnO (Zn a 80%) foram adicionados a ele e o aquecimento foi continuado por 15 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 134°C . Neste estágio, o aquecimento foi parado e 16,7 gramas de MnCO_3 (Mn a 47,8%), 7,4 gramas de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cu a 54%), 4,6 gramas de MgO (Mg a 60%) e 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. A temperatura do líquido caiu quando da adição de água. O líquido foi aquecido novamente por 30 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . Neste estágio, a viscosidade do líquido era 29 centipoise. Ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C , 150 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 551 mililitros de solução de amônia 12% foram adicionados, com o que uma suspensão foi formada e seu pH era 4. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C . O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh. O pH deste produto era 4,4. Alternativamente, Magnesita (um mineral de carbonato de magnésio) ou carbonato de magnésio comercial poderia ter sido adicionado para neutralizar parcialmente a suspensão para pH de cerca de 3. O MgO poderia ter sido adicionado para completar a neutralização e aumentar o pH para cerca de 4.

O produto incluía 9,5 por cento em peso de zinco, 3,35 por cento em peso de ferro, 1,85 por cento em peso de manganês, 0,93 por cento em peso de cobre, 7,8 por cento em peso de magnésio e 18 por cento em peso de fósforo. O produto dissolveu completamente em ácido cítrico 2% em peso

e DTPA 0,005.

Exemplo 9

Fertilizante Contendo Multinutriente Boro (Escala de Laboratório)

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu:B:P 1:0,58:0,29:0,26:0,75:4,84

5 Neste exemplo, a quantidade total de ácido fosfórico era a soma da quantidade de ácido fosfórico usado para os cátions e a quantidade usada para formar o poliborofosfato. A necessidade total após compensação pelo fosfato requerido para ligar com boro foi estimada como: mol total P = A + B onde A = $[1,9 * (\text{mol de zinco} + \text{mol de manganês} + \text{mol de cobre})] +$
10 $[2,85 * \text{mol de ferro}]$ e B = $[0,3 * \text{mol de B}]$.

800 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 58,a 5%) e 104 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram adicionados a um béquer de vidro de borossilicato, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 5 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Então 120
15 gramas de ZnO foram adicionados a ele e aquecidos continuamente por 10 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 134°C. Neste estágio, o aquecimento foi parado e 50,2 gramas de MnCO_3 (Mn 47,8%), 44,4 gramas de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (Cu a 54%) e 41 gramas de H_3PO_4 (P_2O_5 a 55,85%) foram adicionados com agitação. A temperatura do líquido caiu quando da adição dessas substâncias. O líquido foi aquecido novamente com agitação
20 constante por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 100°C. Então uma solução de 68,6 gramas de ácido bórico (B a 17,4%) em 50 mililitros de água foi adicionada a ele e aquecimento foi continuado por 40 minutos até que sua temperatura atingisse 120°C. O líquido foi deixado esfriar
25 para cerca de 90°C e 150 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 275 gramas de carbonato de magnésio (Mg a 40%) e 65 gramas de óxido de magnésio (Mg a 60%) foram adicionados, com o que uma suspensão verde claro foi formada e seu pH era 4. Isto foi misturado bem com um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi
30 transformado em pó em um pulverizador para 100 mesh.

O produto incluía 7,4 por cento em peso de zinco, 3,7 por cento em peso de ferro, 1,8 por cento em peso de manganês, 1,85 por cento em

peso de cobre, 9,5 por cento em peso de magnésio, 0,9 por cento em peso de boro e 17 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalente de (Zn+Fe+Mn+Cu+B) para equivalente de P era 0,491. O pH deste produto era 4,8. O produto dissolveu 100% de Zn total, 83% de Fe total, 88% de Mn total e 85% de Cu total em ácido cítrico 2% em 60 minutos. Em DTPA 0,005M em 120 minutos mais de 86% dos Zn, Fe, Mn e Cu totais dissolveram. Dissolução de todos os cátions foi mais do que 95% com relação à sua dissolução em HCl 0,1N. Em água, 0,7% de Zn total e 0,5% de Fe total foram solubilizados. Ressonância magnética nuclear P31 (RMN) mostrou picos de polifosfato em 169,521, 137,24, 104,154, 70,686, 33,895, 0,508, -32,443, -65,222, -97,74 ppm. Espectros de infravermelho mostraram absorções em 3285,5, 2401,9, 1656,5, 1067,4, 525,1 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 6 e as reflexões são listadas na Tabela 1.

Exemplo 10

Fertilizante Contendo Multinutriente com Produção de Molibdênio (Escala de Laboratório)

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Mo:P 1:2.34:1.19:0.05:11.

Neste exemplo a quantidade de ácido fosfórico era a quantidade total de ácido fosfórico usada para os cátions mais a quantidade usada para formar o polimolibdofosfato. A necessidade total, após compensação pelo fosfato requerido para ligar com molibdênio, foi estimada como: mol total de P = A + B onde A = [1,9 * mol de zinco + mol de manganês] + [2,85 * mol de ferro] e B = [10 * mol de Mo].

521 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 84,4 gramas de goetita (FeOOH , Fe a 62,2%) e 33 gramas de ZnO (Zn a 80%) foram adicionados a um béquer de vidro de borossilicato. Então, uma solução foi feita a partir de 2,33 g de carbonato de sódio, 3,18 gramas de trióxido de molibdênio (Mo a 66,6%) e 50 mililitros de água. Esta solução foi adicionada à mistura de ácido fosfórico. Ela foi posta em um queimador a gás e aquecida com agitação constante por 30 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 134°C. Neste estágio, aquecimento foi parado e 55,5 gramas de MnCO_3 (Mn a 47,8%) e 26,7 gramas de H_3PO_4 (P_2O_5 a 55,85%) foram adicionados com

agitação. A temperatura do líquido caiu quando da adição dessas substâncias. O líquido foi aquecido novamente com agitação constante por 45 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. O líquido foi deixado esfriar para cerca de 90°C e 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 100 gramas de óxido de magnésio foram adicionados, com o que um marrom amarelo claro foi formado e seu pH era 4. Isto foi misturado bem com um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh. Ele era de cor amarelo-claro.

O produto incluía 3,7 por cento em peso de zinco, 7,4 por cento em peso de ferro, 3,7 por cento em peso de manganês, 9,1 por cento em peso de magnésio, 0,3 por cento em peso de molibdênio e 20 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalente de (Zn+Fe+Mn+Mo) para equivalente de P era 0,344. O pH deste produto era 5,2. O produto dissolveu mais de 80% cada um do total de Zn, Fe, Mn e Cu em 2% em peso de ácido cítrico em 60 minutos e com relação a HCl 0,1N mais de 84% de cada cátion foram dissolvidos. Em DTPA 0,005M em 120 minutos mais de 85% dos Zn, Fe, Mn e Cu totais dissolveram e com relação a HCl 0,1N mais de 94% de cada cátion foram dissolvidos. Em água, 0,4% de Zn total e 0,6% de Fe total foram solubilizados. Espectro infravermelho (IR) deu absorções em 3282,6, 2401,7, 1656,8, 1169,5, 1062,8, 895,6, 645,8, 519 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 7 e as reflexões são listadas na Tabela 1.

Exemplo 11

25 Produção de Fertilizante Contendo Zinco

Zn : P = 1 : 1,67, neutralizado com MgO, temperatura final 158°C

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar Zn:P = 1:1,67. Ácido fosfórico de grau comercial (P_2O_5 58,5%), 246 gramas, foi posto em um béquer de borossilicato. Ele foi aquecido em um banho de óleo por 20 minutos até que a temperatura do ácido atingisse 120°C. Então 99 gramas de óxido de zinco de grau comercial (Zn 80%) foram adicionados a ele com agitação contínua da mis-

tura. Aquecimento e agitação foram continuados por 5 minutos até que a temperatura do líquido fosse 130°C. Então 15 mililitros de água foram adicionados ao líquido com agitação. Aquecimento adicional foi feito por 15 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 158°C. Neste estágio, a viscosidade do líquido era 160 centipoises. O béquer foi então retirado da unidade de aquecimento; havia algumas partículas brancas no líquido, que de outra maneira era quase transparente. Quando a temperatura do líquido esfriou para 100°C, 100 mililitros de água foram adicionados a ele com agitação. Então 50 gramas de óxido de magnésio (Mg 60%) foram adicionados, com o que uma suspensão branca foi formada. Isto foi misturado bem no misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.

O rendimento de produto desta batelada foi 315 gramas. O produto incluía 24,9 por cento em peso de zinco, 7,3 por cento em peso de magnésio e 19,6 por cento em peso de fósforo. Em 2 por cento em peso de ácido cítrico o produto liberou 98% de zinco total em menos de 5 minutos e 100% de zinco total em menos de 10 minutos. Em DTPA 0,005 molar o produto liberou 100% de zinco em 35 minutos. Com relação ao total em HCl 0,1N o fertilizante dissolveu 100% de Zn em 2 por cento em peso de ácido cítrico e DTPA 0,005M. Em oxalato de amônio 1N em pH 8,5, o produto liberou 100% de zinco em 60 minutos. Em água, 0,24% de Zn total e 7,4% de P total foram solubilizados. Ressonância magnética nuclear P31 (RMN) mostrou picos de polifosfato de 47,02, 39,389, 29,08, 21,896, 11,215, 4,403, -0,553, -5,846, -13,22, -19,423, -23,49, -28,607, -30,467, -40,802, -46,241 ppm. Espectro infravermelho (IR) deu absorções em 3283,3, 2401,7 1657,9, 1070,6, 940, 640,9 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 8 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 12

Produção de Fertilizante Contendo Zinco

Zn : P = 1 : 2, neutralizado com NH_4OH , temperatura final 158°C

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar de Zn:P = 1:2. Esta amostra foi prepa-

rada similarmente ao Exemplo 11, exceto que a quantidade de ácido fosfórico absorvida foi 122 gramas para 41 gramas de óxido de zinco e o polifosfato foi neutralizado com 150 mililitros de amônia 12% para um pH de 4 ao invés de óxido de magnésio usado no Exemplo 11. Ele foi então seco conforme acima descrito e triturado à mão. O tempo de secagem deste produto foi quatro vezes mais longo do que com o produto que foi neutralizado com óxido de magnésio.

O produto incluía 23 por cento em peso de zinco, 8,1 por cento em peso de amônio e 21,8 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de zinco para equivalentes de fósforo para este produto era 0,33. O pH deste produto era 4,4. O comprimento de cadeia médio numérico deste produto era 6,7. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco total em menos de 5 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 100% de zinco total em 35 minutos. A quantidade liberada com relação ao zinco liberado por HCl 0,1N foi 100%. Em oxalato de amônio 1N em pH 8,5, o produto liberou 98% de zinco em 45 minutos. Em água, 2,9% de Zn foram solubilizados. Espectro infravermelho (IR) deu absorções em 3253,8, 2373, 1657, 1446,6, 1079,1, 561 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 9 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 13

Produto Fertilizante Contendo Zinco

Zn:P = 1:2,2, neutralizado com CaO, temperatura final 158°C

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar de Zn:P = 1:2. Esta amostra foi preparada similarmente ao Exemplo 11, exceto que a quantidade de ácido fosfórico absorvida por 134 gramas para 41 gramas de óxido de zinco e o polifosfato foi neutralizada com 36 gramas de óxido de cálcio (Ca 70%) para um pH de 4 ao invés de óxido de magnésio usado no Exemplo 11. Ele foi então seco conforme acima descrito e triturado à mão. O tempo de secagem deste produto foi cerca da metade daquele com o produto que foi neutralizado com óxido de magnésio.

O produto incluía 21,8 por cento em peso de zinco, 13,7 por cento em peso de cálcio e 22,7 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de zinco para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,303. O pH deste produto era 7,25. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 99% de zinco total em menos de 5 minutos e 100% em menos de 10 minutos. Em DTPA 0,005M o produto liberou 99% de zinco total em 30 minutos. A quantidade liberada com relação ao zinco liberado por HCl 0,1N foi 10%. Em água, Zn 0,46% foi solubilizado. O comprimento de cadeia médio numérico do produto foi 4,5. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 10 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 14

Produção de Fertilizante Contendo Zinco

Zn:P = 1:2, neutralizado com CaO, temperatura final 190°C

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar de Zn:P = 1:2,2. Ácido fosfórico de grau comercial (P_2O_5 58,5%), 122 gramas, foi posto em um béquer de borossilicato. Ele foi aquecido em um banho de óleo por 20 minutos até que a temperatura do ácido atingisse 120°C. Então 41 gramas de óxido de zinco de grau comercial (Zn 80%) foram adicionados a ele com agitação contínua da mistura. Aquecimento e agitação foram continuados por 5 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 130°C. Então 5 mililitros de água foram adicionados ao líquido com agitação. Aquecimento adicional foi feito por 60 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 190°C. O béquer foi então retirado da unidade de aquecimento; ele era um líquido transparente sem quaisquer partículas. Quando a temperatura do líquido esfriou para 100°C, 100 mililitros de água foram adicionados a ele com agitação. Então 30 gramas de óxido de cálcio (Ca 70%) foram adicionados, com o que uma suspensão branca foi formada. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh. O tempo de secagem deste fertilizante foi cerca de duas vezes mais rápido com a amostra neutralizada com óxido de magnésio.

O produto incluía 27,2 por cento em peso de zinco, 14,2 por cento em peso de cálcio e 25,7 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de zinco para equivalentes de fósforo para este produto era 0,33. O pH deste produto era 7,4. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou zinco 100% em menos de 5 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 100% de zinco em 30 minutos. Em água, Zn 0,89% foi solubilizado. O comprimento de cadeia médio numérico do produto era 5,5. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 11 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

10 Exemplo 15

Produção de Fertilizante Contendo Zinco

Zn : P = 1 : 2, neutralizado com CaO, temperatura final 140°C

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico e óxido de zinco na razão molar Zn:P = 1:2. Esta amostra foi preparada similarmente ao Exemplo 11, exceto que a quantidade de ácido fosfórico absorvida foi 22 gramas para 41 gramas de óxido de zinco. O estágio final de aquecimento foi feito por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingiu 140°C. Neste estágio, a viscosidade do líquido era 49 centipoise. Um líquido transparente claro foi obtido. Quando a temperatura do líquido esfriou para 100°C, 100 mililitros de água foram adicionados a ele com agitação. Então 32 gramas de óxido de cálcio (Ca 70%) foram adicionados, com o que uma suspensão branca se formou. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.

O produto incluía 22,1 por cento em peso de zinco, 12,8 por cento em peso de cálcio e 20,9 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de zinco para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,33. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco em menos de 5 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 100% de zinco em 30 minutos. Em água, Zn 0,24% foi solubilizado. O comprimento de cadeia médio numérico do produto foi 4,2. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 12 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 16

Produção de Fertilizante Contendo Zinco-Ferro

Razão molar de Zn:Fe:P 1:1,17:5,09

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, partículas finas de minério de ferro (hematita) e óxido de magnésio. A quantidade total de óxido fosfórico era 1,75 mol de fósforo para cada mol de zinco e 2,85 moles de fósforo para cada mol de ferro. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,75 \cdot \text{mol de zinco}] + [2,85 \cdot \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade foi menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

95 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 21,6 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 15 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . Então 12,5 gramas de ZnO foram adicionados a ele e aquecimento foi continuado por 5 minutos até que a temperatura do líquido atingiu 130°C . Então 30 mililitros de água foram adicionados e aquecimento foi continuado por 40 minutos até que a temperatura atingiu 125°C . Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 80°C , 75 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 16 gramas de óxido de magnésio (Mg 60%) foram adicionados com o que uma suspensão foi formada e seu pH era 4. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C . O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.

O produto incluía 9,5 por cento em peso de zinco, 9,6 por cento em peso de ferro, 9,1 por cento em peso de magnésio e 21,8 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de $(\text{Zn} + \text{Fe})$ para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,361. O pH deste produto era 5,8. Em ácido cítrico 2 por cento em peso o produto liberou 90% de zinco total de 87% de Fe total em 60 minutos. Dissolução em ácido cítrico com relação à quantidade dissolvida por HCl 0,1N foi acima de 95% para ambos o zinco e o ferro.

Em água, 0,72% de Zn total e 0,03% de Fe total foram solubilizados. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 13 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 17

5 Produção de Fertilizante Contendo Zinco-Manganês

Zn:Mn:P = 1:0,6:2,8

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, carbonato de manganês e óxido de cálcio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,75 mol de fósforo para cada mol de zinco e 1,75
10 mol de fósforo para cada mol de manganês. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,75 * (\text{mol de zinco} + \text{mol de manganês})]$. Esta quantidade foi menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

Ácido fosfórico de grau comercial (P_2O_5 a 58,5%), 104 gramas,
15 foi posto em um béquer de borossilicato. Ele foi aquecido em um banho de óleo por 15 minutos até que a temperatura do ácido atingisse 120°C. Então 25 gramas de óxido de zinco de grau comercial (Zn a 80%) foram adicionados a ele com agitação contínua da mistura. Aquecimento e agitação foram continuados por 5 minutos até que a temperatura do líquido fosse 130°C.
20 Então 15 mililitros de água foram adicionados ao líquido com agitação. Aquecimento adicional foi feito por 10 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 140°C. Então aquecimento foi parado e 21 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. Aquecimento foi continuado por 60 minutos até que a temperatura
25 do líquido atingisse 150°C. Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C, 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 25 gramas de óxido de cálcio (Ca a 70%) foram adicionados, com o que uma suspensão foi formada e seu pH era 5. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.
30

O produto incluía 13,9 por cento em peso de zinco, 6,7 por cento

e peso de manganês, 11,8 por cento em peso de cálcio e 18,4 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de (Zn + Mn) para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,381. O pH deste produto era 5,8. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco total e 100% de manganês total em menos de 5 minutos. Em DTPA 0,005, o produto liberou 100% de zinco total e 100% de manganês total em 10 minutos. A solubilidade do produto em água foi Zn 0,28% e Mn 5,2%. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 4 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

10 Exemplo 18

Produção de Fertilizante Contendo Zinco-Boro

Zn:B:P = 1:0,61:1,75

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, ácido bórico e óxido de magnésio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,75 mol de fósforo para cada mol de zinco. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,75 * (\text{mol de zinco})]$. Esta quantidade foi menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

Ácido fosfórico de grau comercial (P_2O_5 58,5%), 65 gramas, foi posto em um béquer de borossilicato. Ele foi aquecido em um banho de óleo por 15 minutos até que a temperatura do ácido atingiu 120°C. Então 25 gramas de óxido de zinco de grau comercial (Zn 80%) foram adicionados a ele com agitação contínua da mistura. Aquecimento e agitação foram continuados por 5 minutos até que a temperatura do líquido fosse 130°C. Então 10 mililitros de água foram adicionados ao líquido com agitação. Aquecimento adicional foi feito por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 150°C. Em um béquer separado, 5,72 gramas de ácido bórico (B 17,4%) foram dissolvidos em 30 mililitros de água fervente. Esta solução de ácido bórico foi adicionada à primeira solução. Aquecimento foi continuado por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 110°C. Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 80°C, 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. En-

tão 16 gramas de óxido de magnésio (Mg 60%) foram adicionados, com o que uma suspensão foi formada e seu pH era 4. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.

- 5 O produto incluía 22,2 por cento em peso de zinco, 2,1 por cento e peso de boro, 10,7 por cento em peso de magnésio e 18,5 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalentes de (Zn + B) para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,33. O pH deste produto era 6,7. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco total e 100% de boro total dentro de 10 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 100% de zinco em 30 minutos. A solubilidade do produto em água foi 0,4% de Zn total. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 15 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 19

- 15 Produção de Fertilizante de Zinco:Ferro:Manganês usando óxido de ferro vermelho (Hematita)

Razão molar de Zn:Fe:Mn :P (1:2,34:1,2:10,8)

- 20 O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, partículas finas de minério de ferro (hematite), carbonato de manganês e hidróxido de amônio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,9 mol de fósforo para cada mol de zinco, 1,5 mol de fósforo para cada mol de manganês e 2,85 moles de fósforo para cada mol de ferro. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,9 * (\text{mol de zinco}) + 1,9 * (\text{mol de manganês})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade foi menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

- 30 100 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 58,5%) e 21,6 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 20 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingiu 120°C. Então 20 mililitros de água foram adicionados e aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingiu 120°C. O processo foi continuado até que substancialmente toda a

hematita fosse completamente dissolvida (como visualmente observado na ausência de coloração vermelha quando uma gota do líquido foi adicionada a 25 mililitros de ácido cítrico 2% e agitada; uma solução de cor amarela é produzida quando a hematita reagiu completamente). Um período de aquecimento total de 70 minutos foi requerido. Quando a hematita foi observada estar dissolvida, e a temperatura do líquido atingiu 120°C, então 6,25 gramas de ZnO foram adicionados a ela e aquecimento foi continuado por 15 minutos até que a temperatura do líquido atingiu 130°C. Então aquecimento foi parado e 10,5 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. Aquecimento foi continuado por 30 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 115°C. Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C, 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 110 mililitros de hidróxido de amônio 12% foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 100 mesh.

O produto incluía 3,5 por cento em peso de zinco, 6,75 por cento em peso de ferro, 3,4 por cento em peso de manganês, 7 por cento em peso de nitrogênio e 18,4 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalentes de (Zn + Fe + Mn) para equivalentes de fósforo para este produto era 0,35. O pH deste produto era 4,7. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco total, 87% de ferro total e 98% de manganês total em 60 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 90% de zinco, 81% de ferro e 98% de manganês em 120 minutos. Com relação à solubilidade em HCl 0,1N, mais de 95% de Zn, ferro e manganês foram dissolvidos por ácido cítrico 2 por cento em peso em 60 minutos e por DTPA 0,005M em 120 minutos. A solubilidade do produto em água era 5,9% de Zn total, 0,06% de ferro total e 12% de manganês. Espectro infravermelho (IV) deu absorções em 3246,4, 2377,5, 1656,6, 1448,9, 1287,3, 1087,8, 547,6 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 16 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 20

Fertilizante Contendo Zinco-Ferro-Manganês-Cobre (Escala de Laboratório) usando Hematita

Razão molar de Zn:Fe:Mn:Cu 1:0,4:0,2:0,09:3,55

- 5 O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco, partículas finas de minério de ferro (hematite), carbonato de manganês, carbonato de cobre e hidróxido de amônio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,9 mol de fósforo para cada mol de zinco, 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês e 2,85 moles de fósforo para cada
- 10 mol de ferro e 1,9 mol de fósforo para cada mol de cobre. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,9 * (\text{mol de zinco} + \text{mol de manganês} + \text{mol de cobre})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade foi menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.
- 15 99 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 58,5%) e 10,8 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 30 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingiu 120°C. Então 20 mililitros de água foram adicionados e aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. O processo foi repetido mais uma vez até que substancialmente toda a hematita fosse completamente dissolvida em 45 minutos e a temperatura do líquido atingisse 120°C, então 19 gramas de óxido de zinco (Zn a 80%) foram adicionados a ele e aquecimento foi continuado por 10 minutos até que a temperatura do líquido atingiu 130°C. Então aquecimento
- 20 foi parado e 5,23 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. Aquecimento foi continuado por 30 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 115°C. Então aquecimento foi parado e 2,3 gramas de carbonato de hidróxido de cobre (Cu a 54%) e 20 mililitros de água foram adicionados com agitação. Aquecimento
- 25 foi continuado por 15 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 90°C. Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 70°C, 100 mililitros de água foram adicio-
- 30

nados com agitação. Então 120 mililitros de hidróxido de amônio 12% foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 100 mesh.

- 5 O produto incluía 11 por cento em peso de zinco, 3,7 por cento em peso de ferro, 1,9 por cento em peso de manganês, 0,9 por cento em peso de cobre, 10,6 por cento em peso de nitrogênio e 18,5 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de (Zn + Fe + Mn + Cu) para equivalentes de fósforo para este produto era 0,351. O pH deste produto era 4,3. Em
- 10 ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 100% de zinco total, 95% de ferro, 99% de manganês e 100% de cobre total em 60 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou mais de 95% de zinco total, ferro, manganês e cobre em 120 minutos. A solubilidade do produto em água era 0,07% de Zn total, 4,4% de ferro total, 0,3% de manganês total e quantidades não-
- 15 detectáveis de cobre total. Espectro de infravermelho (IV) deu absorções em 3253,3, 2372,5, 1656, 1447,6, 1285, 1063,3, 548,8, 423,5 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 17 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 21

- 20 Fertilizante de Ferro (Escala de Laboratório) usando óxido de ferro vermelho (Hematita)
- Fe:P = 1:3

- O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, partículas pequenas de minério de ferro e óxido de magnésio. A quantidade total de ácido fosfórico com 3 moles de fósforo para cada mol de ferro.
- 25 Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[3 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade era a necessidade estequiométrica para a conversão completa de ferro nos ortofosfatos di-hidrogênio.

- 65 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 21,6 gramas de
- 30 hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 30 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingiu 120°C. Então 20 mililitros de água foram adi-

cionados e aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. O processo foi repetido mais uma vez até que substancialmente toda a hematita fosse completamente dissolvida (conforme visualmente observado pela ausência de coloração vermelha quando uma gota do líquido foi adicionada a 25 mililitros de ácido cítrico 2% e agitados; uma solução de cor amarela é produzida quando hematita foi completamente reagida). Um período de aquecimento total de 70 minutos foi requerido. Quando a hematita foi observada estar dissolvida, e a temperatura do líquido atingiu 130°C, então aquecimento foi parado. Ela foi retirada da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C, 20 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 15 gramas de óxido de magnésio foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

O produto incluía 10,1 por cento em peso de ferro, 3,7 por cento em peso de ferro, 12,6 por cento em peso de magnésio e 16,8 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de ferro para equivalentes de fósforo para este produzido foi 0,333. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 85% de ferro total em 60 minutos. Com relação a HCl 0,1N, a quantidade de ferro liberada por 90%. EM DTPA 0,005M o produto liberou 78% de ferro total em 120 minutos. A solubilidade do produto em água foi 0,05% de ferro total. Espectro infravermelho (IV) deu absorções em 3432,2, 2373, 1652,8, 1071,8, 536 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 18 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

25 Exemplo 22

Fertilizante Contendo Manganês (Escala de laboratório) usando carbonato de manganês

MN:P = 1:1,9

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, carbonato de manganês e óxido de magnésio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[1,9 * \text{mol de manganês}]$.

Esta quantidade era menos do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de manganês nos ortofosfatos di-hidrogênio.

42,7 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 58,5%) foram postos em um béquer e 21 gramas de carbonato de manganês (Mn 47,8%) foram adicionados a ele. Isto foi posto em um banho de óleo e aquecido por 10 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 104°C. Ele foi retirado da unidade de aquecimento e 40 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 10 gramas de óxido de magnésio foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

O produto continha 14,7 por cento em peso de manganês, 8,8 por cento em peso de magnésio e 15,8 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de manganês para equivalentes de fósforo para este produto foi 0,351. O pH deste fertilizante era 5,7. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 98% de manganês total em 60 minutos. Em DTPA 0,05M, o produto liberou 100% de manganês em 60 minutos. A solubilidade do produto em água foi 2,9% de manganês total. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 19 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 23

Fertilizante Contendo Manganês (Escala de laboratório) usando óxido manganoso

Mn:P = 1:1,9

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido manganoso e óxido de magnésio. A quantidade total de ácido fosfórico foi 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[1,9 \times \text{mol de manganês}]$. Esta quantidade foi menos do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de manganês nos ortofosfatos di-hidrogênio.

42 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) foram postos em um béquer, 16,7 gramas de óxido manganoso (Mn 60%) e 20 mililitros de á-

gua foram adicionados. Isto foi posto em um banho de óleo e aquecido por 20 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Ele foi então retirado da unidade de aquecimento e 30 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 55 mililitros de solução de amônia (NH₃ 12%) foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

As propriedades deste fertilizante eram similares ao fertilizante do Exemplo 22.

10 Exemplo 24

Fertilizante C contendo Ferro-Manganês usando óxido de ferro vermelho (Hematita) e MnCO₃

Razão polar de Fe:Mn:P 1:0,51:3,8

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, partículas finas de mineral de ferro (hematita), carbonato de manganês e hidróxido de amônio. A quantidade total de ácido fosfórico por 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês e 2,85 moles de fósforo para cada mol de ferro. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi [1,9 * (mol de manganês)] + [2,85 * mol de ferro]. Esta quantidade era menos do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

82 gramas de ácido fosfórico (P₂O₅ a 58,5%) e 21,6 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 30 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Então 20 mililitros de água foram adicionados e o aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Então 20 mililitros de água foram adicionados novamente e o aquecimento foi continuado até que a temperatura do líquido atingisse 120°C. Então o aquecimento foi parado e 10,46 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. O aquecimento foi continuado por 30 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 115°C. Neste estágio, ele foi retirado da unidade de a-

quecimento e quanto a temperatura do líquido caiu para 90°C, 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 16 gramas de óxido de magnésio (Mg a 60%) foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 70°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

O produto incluía 8 por cento em peso de ferro, 3,8 por cento em peso de manganês, 8,2 por cento em peso de magnésio e 17,1 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de (Fe + Mn) para equivalentes de fósforo para este produto era 0,351. O comprimento de cadeia médio numérico do produto era 6,83. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 82% de ferro total e 88% de manganês em 60 minutos. Em ácido cítrico 2 por cento em peso em 60 minutos o produto liberou 90% de ferro e 98% de manganês com relação à quantidade dissolvida por HCl 0,1N. Em DTPA 0,005, o produto liberou 89% de ferro e 95% de manganês em 180 minutos. A solubilidade do produto em água era 0,17% de ferro total e 1,23% de manganês. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 20 e uma lista das reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 25

Fertilizante de Ferro-Mn usando óxido de ferro vermelho (Hematita) e óxido manganoso

Razão molar de Fe:Fe:Mn:P 1:0,51:3,8

O fertilizante deste exemplo foi produzido como no Exemplo 24 exceto que 8,3 gramas de óxido de manganês (Mn a 60%) foram usados ao invés de carbonato de manganês.

Exemplo 26

Fertilizante Contendo Fe-Mn-Cu usando óxido de ferro vermelho e carbonato de manganês

Razão em peso de Fe:Mn:Cu:P = 1:0,51:0,22:4,23

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, partículas finas de minério de ferro (hematita), carbonato de manganês, carbonato de hidróxido de cobre e hidróxido de amônio. A quantidade total de ácido fosfórico era 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês e 2,85

mol de fósforo para cada mol de ferro e 1,9 mol de fósforo para cada mol de cobre. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[1,9 * (\text{mol de manganês} + \text{mol de cobre})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade era menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de

5 cátiões nos ortofosfatos di-hidrogênio.

92 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 21,6 gramas de hematita (Fe a 46,3%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 40 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . Então 20 mililitros de água foram

10 adicionados e o aquecimento foi continuado por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . 20 mililitros de água foram adicionados novamente e o aquecimento foi continuado por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 120°C . Quando a hematita foi observada estar dissolvida (conforme visualmente observado pela ausência de coloração

15 vermelha quando uma gota do líquido foi adicionada a 25 mililitros de ácido cítrico e agitada; uma solução de cor amarela é produzida quando hematita foi reagida completamente) então o aquecimento foi parado e 10,46 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. O aquecimento foi continuado por 30 minutos até

20 que a temperatura do líquido atingisse 115°C . Então o aquecimento foi parado novamente e 4,6 gramas de carbonato de hidróxido de cobre (Cu a 54%) e 20 mililitros de água foram adicionados com agitação. O aquecimento foi continuado por 15 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 90°C . Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a

25 temperatura do líquido caiu para 70°C , 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 100 mililitros de hidróxido de amônio 12% foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C . O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

30 O produto incluía 7,5 por cento em peso de ferro, 3,7 por cento em peso de manganês, 1,65 por cento em peso de cobre, 7,4 por cento em peso de nitrogênio e 17,1 por cento em peso de fósforo. A razão dos equi-

valentes de (Fe + Mn + Cu) para equivalentes de fósforos para este produto era 0,351. O pH deste produto era 4,8. Em ácido cítrico 2 por cento em peso o produto liberou 87% de ferro total e 98% de manganês total e 95% de cobre total em 60 minutos. Com relação à quantidade dissolvidoem HCl 0,1N, pelo menos 90% de Fe, Mn e Cu foram solubilizaods em 2 por cento em peso de ácido cítrico. Em DTPA 0,05M o produto liberou 84% de ferro total e 93% de manganês total e 95% de cobre total em 60 minutos. A solubilidade do produto em água era 0,12% de ferro total, 11% de manganês total e 0,9% de cobre total. Espectro de infravermelho (IV) deu absorções em 3245,3, 2373,7, 1655,8, 1447,6, 1083,6, 545,2 cm^{-1} . O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 21 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 27

Fertilizante Contendo Cobre-Cobalto

15 Cu:Co:P = 1:0,027:1,9

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, carbonato de hidróxido de cobre e óxido de magnésio. A quantidade total de ácido fosfórico era 1,9 mol de fósforo para cada mol de cobre e 0 mol de fósforo para cada mol de cobalto. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico era $[1,9 * (\text{mol de cobre})]$. Esta quantidade era menor do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

74 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) foram postos em um béquer e 0,7 grama de óxido cobáltico (Co a 71%) foram adicionados com agitação. Então 37 gramas de carbonato de hidróxido de cobre foram adicionados com agitação. O béquer foi posto em um banho de óleo e aquecido por 75 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingiu 105°C . Ele foi então retirado da unidade de aquecimento e 50 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 13 gramas de óxido de magnésio foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C . O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh. Ele era de cor azul celeste.

O produto incluía 18,1 por cento em peso de cobre, 0,45 por cento em peso de cobalto e 18 por cento em peso de fósforo. A razão dos equivalentes de (Cu) para equivalentes de fósforo para este produto era 0,356. Em ácido cítrico 2 por cento o produto liberou 100% de cobre e 100% de cobalto dentro de 5 minutos. Em DTPA 0,005M, o produto liberou 100% de cobre e 100% de cobalto dentro de 30 minutos. O diagrama de difração de raio X para o produto aparece na figura 22 e uma lista de reflexões aparece na Tabela 1.

Exemplo 28

10 Fertilizante Contendo Zinco-Iodo

Razão molar de Zn:I:P 1:0,0004:1,9

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de zinco e iodato de potássio. Ácido fosfórico de grau comercial (P_2O_5 a 58,5%), 65 gramas, foi posto em um béquer de borossilicato. Ele foi aquecido em um banho de óleo por 20 minutos até que a temperatura do ácido atingisse 120°C. Então 25 gramas de óxido de zinco de grau comercial (Zn a 80%) foi adicionado a ele com agitação contínua da mistura. Aquecimento e agitação foram continuados por 5 minutos até que a temperatura do líquido fosse 130°C. Então 10 mililitros de água foram adicionados e isto foi aquecido por 20 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 125°C. Então 3,3 gramas de iodato de potássio (I a 59,3%) dissolvido em 20 mililitros de água foram adicionados ao líquido com agitação. Aquecimento adicional foi feito por 30 minutos até que a temperatura do líquido atingisse 160°C. O béquer foi então retirado da unidade de aquecimento; havia algumas partículas brancas no líquido, que era quase transparente. Quando a temperatura do líquido esfriou para 100°C, 100 mililitros de água foram adicionados a ele com agitação. Então 12 gramas de óxido de magnésio foram adicionados, com o que uma suspensão branca foi formada. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 80°C. O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para passar por 150 mesh.

Exemplo 29

Processo com Matérias-primas Alternativas

Os fertilizantes poderiam ser também produzidos usando sais de sulfato ou cloro. O processo poderia ser essencialmente o mesmo que aquele com óxidos. Uma primeira diferença seria que a quantidade de amônia requerida para neutralização aumenta em proporção para a quantidade de sulfato (2 moles de amônia requeridos para cada mol de sulfato). Uma segunda diferença seria a introdução de sulfato de amônio no sistema e remoção de sulfato de amônio através de lavagem.

Exemplo 30

10 Processo com Micronutrientes Aniônicos

Os ânions de selênio ou iodo poderiam ser incluídos nos fertilizantes. Para incluir selênio, dióxido de selênio ou outros sais de selênio poderiam ser adicionados à reação no estágio inicial ou no estágio final. Para incluir iodo, o sal de iodo poderia ser adicionado após o estágio final de aquecimento ou o sal iodato poderia ser adicionado no estágio inicial de aquecimento.

Exemplo 31

Processo com Cromo

Cromo pode ser requerido em quantidades muito pequenas. Para distribuir isto em uma área grande de solo, o teor de cromo do fertilizante deve ser preferivelmente baixo. Isto poderia ser conseguido através da produção do fertilizante com ácido fosfórico, sal de cromato e magnésio, cálcio, carbonato ou hidróxido de sódio ou potássio. Os cátions de metal alcalino/alcalinoterroso formariam a porcentagem maior de cátions e cromo constitui apenas uma pequena porcentagem (menos do que cerca de 3 por cento em peso). Os estágios de reação seriam similares àqueles descritos acima. Alternativamente, uma quantidade desejada de sal de cromato poderia ser adicionada durante o processo de produção de qualquer um dos fertilizantes micronutrientes.

30 Exemplo 32

Processo com Manganês

O processo seria similar àquele descrito nos Exemplos para ferti-

lizante de zinco. Ácido fosfórico e carbonato de manganês seriam reagidos em razões molares de $Mn:P < 1:2$. Após um período de aquecimento, quando o líquido de reação atinge uma temperatura a partir de cerca de $100^{\circ}C$ a cerca de $140^{\circ}C$, água seria adicionada e aquecimento seria continuado até que o estágio apropriado de polimerização seja atingido. O produto seria misturado com água e neutralizado. Ele seria subsequentemente seco e triturado.

Exemplo 33

Processo com Cobre

O processo seria também similar àquele descrito nos exemplos para fertilizante de zinco. Ácido fosfórico e carbonato de cobre seriam reagidos em razões molares de $Cu:P < 1:2$. Após um período de aquecimento, quando o líquido de reação atinge uma temperatura de a partir de cerca de $100^{\circ}C$ a cerca de $140^{\circ}C$, água seria adicionada e aquecimento seria continuado até que o estágio apropriado de polimerização seja atingido. O produto seria misturado com água e neutralizado. Ele seria subsequentemente seco e triturado.

Exemplo 34

Processo com Cobalto

Cobalto pode ser utilizado em quantidades muito pequenas. Para distribuir cobalto em uma área grande de solo, o teor de cobalto do fertilizante deve ser preferivelmente baixo. Isto poderia ser conseguido através da produção do fertilizante com ácido fosfórico, óxido de cobalto e magnésio, carbonato ou hidróxido de cálcio, sódio ou potássio. Os cátions de metal alcalino/alcalinoterroso formariam a porcentagem maior de cátions e cobalto constitui apenas uma pequena porcentagem (menos do que cerca de um por cento em peso). Os estágios de reação seriam similares àqueles descritos acima. Alternativamente, uma quantidade desjada de óxido de cobalto seria adicionada durante o processo de produção de qualquer um dos fertilizantes micronutrientes.

Exemplo 35

Fertilizante Contendo Ferro-Manganês usando óxido de ferro

amarelo (goetita) e MnCO_3 razão molar de Fe:Mn:P 1:0,51:3,8

O fertilizante deste exemplo foi produzido a partir de ácido fosfórico, óxido de ferro amarelo (goetita), carbonato de manganês e hidróxido de amônio. A quantidade total de ácido fosfórico era 1,9 mol de fósforo para cada mol de manganês e 2,85 moles de fósforo para cada mol de ferro. Desta maneira, a quantidade total de ácido fosfórico foi $[1,9 * (\text{mol de manganês})] + [2,85 * \text{mol de ferro}]$. Esta quantidade era menos do que a necessidade estequiométrica para a conversão completa de cátions nos ortofosfatos di-hidrogênio.

84 gramas de ácido fosfórico (P_2O_5 a 58,5%) e 16 gramas de goetita (Fe a 62,2%) foram postos em um béquer, que foi posto em um banho de óleo e aquecido por 14 minutos com agitação constante até que a temperatura do líquido atingiu 134°C . Então aquecimento foi parado e 10,46 gramas de carbonato de manganês (Mn a 47,8%) e 30 mililitros de água foram adicionados com agitação. Aquecimento foi continuado por 12 minutos até a temperatura do líquido ter atingido 115°C . Neste estágio, ele foi retirado da unidade de aquecimento e quando a temperatura do líquido caiu para 90°C , 100 mililitros de água foram adicionados com agitação. Então 14 gramas de óxido de manganês (Mg a 60%) foram adicionados. Isto foi misturado bem em um misturador e seco em um secador de bandeja a 60°C . O material seco foi transformado em pó em um pulverizador para 150 mesh.

O produto incluía 8 por cento em peso de ferro, 3,8 por cento em peso de manganês, 8,2 por cento em peso de magnésio e 17,1 por cento em peso de fósforo. A razão de equivalentes (Fe + Mn) para equivalentes de fósforo para este produto era 0,351. O comprimento de cadeia médio numérico do produto era 6,9. Em ácido cítrico 2 por cento em peso, o produto liberou 89% de ferro total e 93% de manganês em 60 minutos. Em ácido cítrico 2 por cento em peso em 60 minutos. O produto liberou 92% de ferro total e 95% de manganês total com relação à quantidade dissolvida por HCl 0,1N. Em DTPA 0,005, o produto liberou 95% de ferro e 98% de manganês em 180 minutos.

Tendo descrito a invenção em detalhes, será aparente que modi-

ficações e variações são possíveis sem se afastar do escopo da invenção definido nas reivindicações apensas. Ainda, deve ser compreendido que todos os exemplos na presente invenção são providos como exemplos não-limitantes.

TABELA 1

Reflexões de Difração de RAO X (Å)

Exem- plo 11	Exem- plo 12	Exem- plo 13	Exem- plo 15	Exem- plo 14	Exem- plo 17	Exem- plo 16	Exem- plo 26	Exem- plo 19	Exem- plo 20	Exem- plo 24	Exem- plo 5	Exem- plo 10	Exem- plo 9	Exem- plo 21	Exem- plo 22	Exem- plo 27
10,769	9,230	8,560	8,840	15,590	8,520	11,290	5,350	7,290	6,370	4,270	9,331	5,943	8,940	7,290	12,700	10,860
9,102	7,280	7,600	8,720	8,720	7,570	10,320	4,270	5,340	5,370	3,350	5,944	5,348	5,924	5,980	8,880	6,870
5,917	6,880	6,820	6,890	7,740	4,500	9,020	3,770	4,590	4,680	2,150	5,348	4,721	5,334	5,350	8,170	5,980
5,327	6,350	4,960	4,980	6,910	4,230	5,930	3,350	3,760	4,420	1,750	5,091	4,608	4,708	4,720	6,030	5,380
5,067	5,990	4,530	4,560	4,570	3,380	5,360	3,080	3,350	3,960		4,935	4,494	4,486	4,270	5,360	5,160
4,920	5,650	4,420	4,450	4,200	3,110	5,070	2,660	3,080	3,770		4,722	4,148	4,132	4,040	5,170	4,730
4,834	5,330	4,240	4,310	3,740	3,050	4,730	2,520	2,880	3,360		4,604	3,654	3,960	3,560	4,820	4,670
4,699	5,020	4,160	4,190	3,430	2,950	4,610	2,290	2,670	3,230		4,499	3,576	3,670	3,470	4,560	4,520
4,571	4,640	3,720	3,740	3,380	2,790	4,500	2,130	2,430	3,090		4,148	3,464	3,458	3,350	4,420	4,160
4,481	4,360	3,400	3,420	3,200	2,090	4,140	2,010	2,010	2,800		3,901	3,194	3,081	2,710	4,300	4,010
4,400	4,080	3,360	3,370	2,820	1,790	3,920	1,850	1,770	2,730		3,657	3,087	3,040	2,520	4,120	3,880
4,136	3,990	3,210	3,220	2,600		3,680	1,610	1,720	2,670		3,575	3,043	2,844	2,380	4,060	3,570
3,991	3,750	3,160	3,180	2,500		3,570		1,600	2,630		3,468	2,817	2,791	1,960	3,760	3,480
3,877	3,700	3,110	3,120	2,430		3,460			2,010		3,393	2,794	2,718	1,840	3,660	3,200
3,797	3,580	3,050	3,020	2,330		3,080			1,920		3,192	2,723	2,581		3,440	3,090
3,640	3,490	3,010	2,970	2,270		3,040			1,800		3,087	2,586	2,383		3,290	3,050
3,569	3,330	2,960	2,820	2,000		2,850			1,780		3,044	2,527	2,197		3,260	2,880
3,456	3,250	2,930	2,790	1,910		2,790			1,680		2,917	2,410	2,065		3,210	2,790

Exem- plo 11	Exem- plo 12	Exem- plo 13	Exem- plo 15	Exem- plo 14	Exem- plo 17	Exem- plo 16	Exem- plo 26	Exem- plo 19	Exem- plo 20	Exem- plo 24	Exem- plo 5	Exem- plo 10	Exem- plo 9	Exem- plo 21	Exem- plo 22	Exem- plo 27
3,381	3,180	2,860	2,720	1,820		2,720					2,852	2,371	1,927		3,170	2,730
3,179	3,080	2,800	2,600	1,670		2,700					2,800	2,207	1,720		3,000	2,630
3,126	2,990	2,780	2,550	1,620		2,580					2,725	2,178	1,680		2,940	2,590
3,079	2,880	2,630	2,480			2,520					2,635	2,142			2,870	2,570
3,030	2,770	2,600	2,430			2,390					2,585	2,047			2,850	2,530
2,959	2,740	2,590	2,330			2,370					2,528	1,985			2,710	2,440
2,911	2,710	2,550	2,270			2,200					2,410	1,934			2,670	2,410
2,849	2,670	2,520	2,090			2,050					2,371	1,883			2,570	2,400
2,849	2,670	2,520	2,090			2,050					2,371	1,883			2,570	2,400
2,786	2,620	2,480	1,990			1,930					2,300	1,802			2,520	2,370
2,718	2,560	2,420	1,910			1,840					2,201	1,759			2,440	2,330
2,643	2,520	2,380	1,850			1,800					2,179	1,721			2,410	2,200
2,609	2,460	2,320	1,830			1,760					2,140	1,684			2,380	2,180
2,580	2,370	2,290	1,820			1,600					2,094	1,668			2,310	2,070
2,540	2,300	2,260	1,720								2,074	1,641			2,190	2,010
2,511	2,280	2,210	1,680								2,045	1,567			2,160	1,930
2,425	2,240	2,170	1,660								1,983				2,060	1,880
2,366	2,120	2,150	1,620								1,934				2,010	1,760
2,338	2,010	2,080	1,610								1,876				1,960	1,720
2,291	1,970	2,010	1,590								1,831				1,900	1,670
2,269	1,920	1,990									1,798				1,860	1,550

[illegible]

REIVINDICAÇÕES

1. Método de produção de um fertilizante compreendendo uma composição de polifosfato de metal micronutriente, o método caracterizado pelo fato de que compreende

5 (i) dissolução de um composto contendo metal em ácido fosfórico para formar uma mistura de reação contendo ácido fosfórico e cátions outros que não prótons, os cátions compreendendo cátions de metal do composto contendo metal dissolvido, a quantidade de ácido fosfórico na mistura de reação sendo menor do que a quantidade estequiométrica requerida
10 para a conversão completa dos cátions no fosfato di-hidrogênio correspondente, o composto contendo metal compreendendo um metal micronutriente selecionado do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco;

(ii) aquecimento da mistura de reação para entre 100°C e 160°C;

15 (iii) adição de pelo menos 4 moles de água para cada mol de micronutriente à mistura de reação aquecida;

(iv) polimerização do ácido fosfórico e cátions de metal micronutriente dissolvido em uma temperatura entre 90°C e 165°C para formar a composição de polifosfato de metal micronutriente; e

20 (v) neutralização da composição de polifosfato de metal micronutriente com uma base de neutralização, a solubilidade da composição de polifosfato de metal micronutriente neutralizada em água, ácido cítrico 2% e HCl 0,1N sendo tal que:

(a) em um período de 10 minutos e à temperatura ambiente,
25 uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente imersa em 50 ml de água a pH neutro libera não mais que 15% de seu teor de metal micronutriente; e

(b) em um período de 1 hora e à temperatura ambiente, uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente
30 imersa em 25 ml de ácido cítrico 2 % em peso é capaz de liberar pelo menos 70% da quantidade de metal micronutriente liberado por uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente imersa em 20 ml

de HCl 0,1N.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a secagem da composição de polifosfato de metal micronutriente e trituração do produto de polifosfato de metal micronutriente neutralizado, seco.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido fosfórico e o metal micronutriente dissolvido são polimerizados em uma temperatura entre 120°C e 140°C.

4. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação compreende zinco e a razão molar de fósforo para zinco na mistura de reação é menor do que 2:1.

5. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação compreende ferro e a razão molar de fósforo para ferro na mistura de reação é menos do que 3:1.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma quantidade suficiente de base de neutralização é adicionada para trazer o pH da mistura de reação polimerizada esfriada para entre 3 e 7.

7. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a composição de polifosfato de metal micronutriente neutralizada é triturada para um pó tendo um tamanho de partícula médio de menos do que 100 mesh.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda formar o fertilizante em uma suspensão e adicionar a suspensão ao solo, o qual conterà ou contém pelo menos uma planta.

9. Fertilizante compreendendo uma composição de polifosfato de metal micronutriente, caracterizado pelo fato de que a composição de polifosfato de metal micronutriente compreende pelo menos um metal micronutriente primário selecionado do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco, onde a composição de polifosfato de metal micronutriente tem um comprimento de cadeia médio numérico na faixa de

1,5 a 30 unidades de fosfato e é derivada de uma mistura de reação de polimerização contendo ácido fosfórico e cátions outros que não prótons, os cátions compreendendo cátions de metal do(s) metal(ais) micronutriente(s) primário(s), onde a quantidade de ácido fosfórico na mistura de reação de polimerização a partir da qual a composição é formada é menor do que a quantidade estequiométrica requerida para a conversão completa dos cátions no fosfato di-hidrogênio correspondente, e onde a solubilidade do fertilizante em água, ácido cítrico 2% em peso e HCl 0,1N sendo tal que:

(a) em um período de 10 minutos e à temperatura ambiente, uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente imersa em 50 ml de água a pH neutro libera não mais que 15% de seu teor de metal micronutriente; e

(b) em um período de 1 hora e à temperatura ambiente, uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente imersa em 25 ml de ácido cítrico 2 % em peso é capaz de liberar pelo menos 70% da quantidade de metal micronutriente liberado por uma amostra de 50 mg da composição de polifosfato de metal micronutriente imersa em 20 ml de HCl 0,1N.

10. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a razão do número de equivalentes do(s) primeiro(s) metal(is) micronutriente(s), M, para o número de equivalentes de fósforo, P, na composição de polifosfato de metal micronutriente é maior do que 0,25:1.

11. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o micronutriente é zinco e o fertilizante inclui zinco em pelo menos dez por cento em peso.

12. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o micronutriente é ferro e o fertilizante inclui ferro em pelo menos quatro por cento em peso.

13. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o micronutriente é manganês e o fertilizante inclui manganês em pelo menos oito por cento em peso.

14. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado

pelo fato de que o fertilizante inclui pelo menos dois primeiros micronutrientes selecionados do grupo consistindo em cromo, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco e o fertilizante inclui pelo menos oito por cento em peso de micronutrientes.

5 15. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a composição de polifosfato de metal micronutriente adicionalmente compreende pelo menos um micronutriente secundário selecionado do grupo consistindo em boro, cloro, iodo, molibdênio e selênio.

10 16. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o fertilizante compreende adicionalmente um aditivo selecionado do grupo consistindo em fertilizantes N-P-K, ureia, fosfato diamônio, muriato de potassa, bentonita, atapulgita, esterco, gipso, dolomita e hormônios do crescimento de planta.

15 17. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que contém 1 a 5% em peso de cobalto, 1 a 20% em peso de cromo, 1 a 15% em peso de ferro, 1 a 20% em peso de manganês, ou 1 a 30% em peso de zinco.

20 18. Fertilizante de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a razão do número de equivalentes do(s) metal(ais) micronutriente(s), M, para o número de equivalentes de fósforo, P, na composição de polifosfato de metal micronutriente tem um valor de M:P onde:

(i) M:P é maior do que 0,33:1 quando a composição de polifosfato de metal de micronutriente contém zinco, mas não cromo, cobalto, cobre, ferro ou manganês como micronutrientes,

25 (ii) M:P é maior do que 0,12:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro, mas não cromo, cobalto, cobre, zinco ou manganês como micronutrientes,

30 (iii) M:P é maior do que 0,2:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém manganês, mas não cromo, cobalto, cobre, ferro ou zinco como micronutrientes,

(iv) M:P é maior do que 0,12:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro e manganês, mas não cromo, co-

balto, cobre ou zinco como micronutrientes;

(v) M:P é maior do que 0,15:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém ferro, manganês e cobre, mas não cromo, cobalto ou zinco como micronutrientes,

5 (vi) M:P é maior do que 0,2:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém zinco, ferro e manganês, mas não cromo, cobalto ou cobre como micronutrientes, ou

(vii) M:P é maior do que 0,23:1 quando a composição de polifosfato de metal micronutriente contém zinco, ferro, manganês e cobre, mas
10 não cromo ou cobalto.

Fig. 1

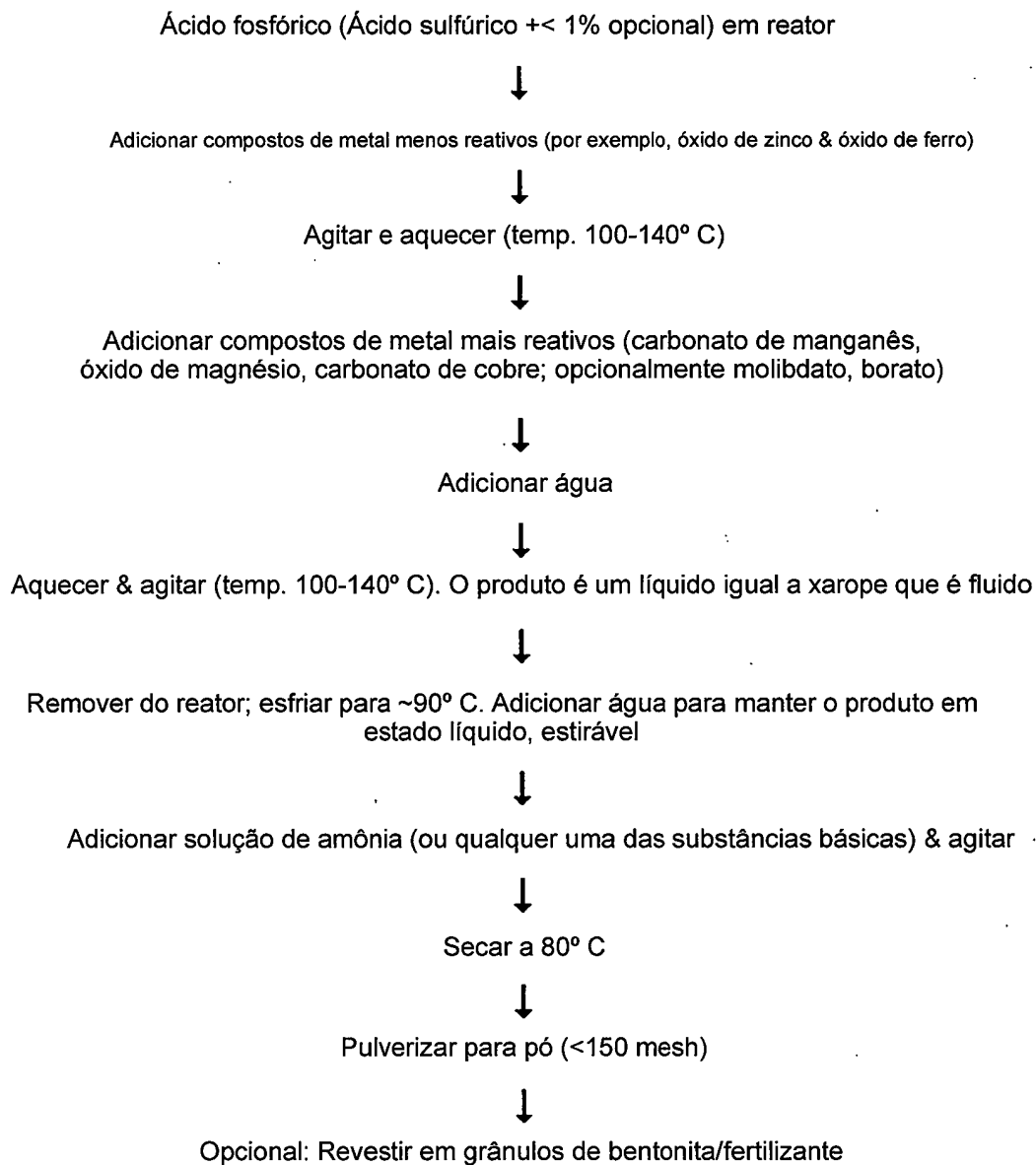


Fig. 2

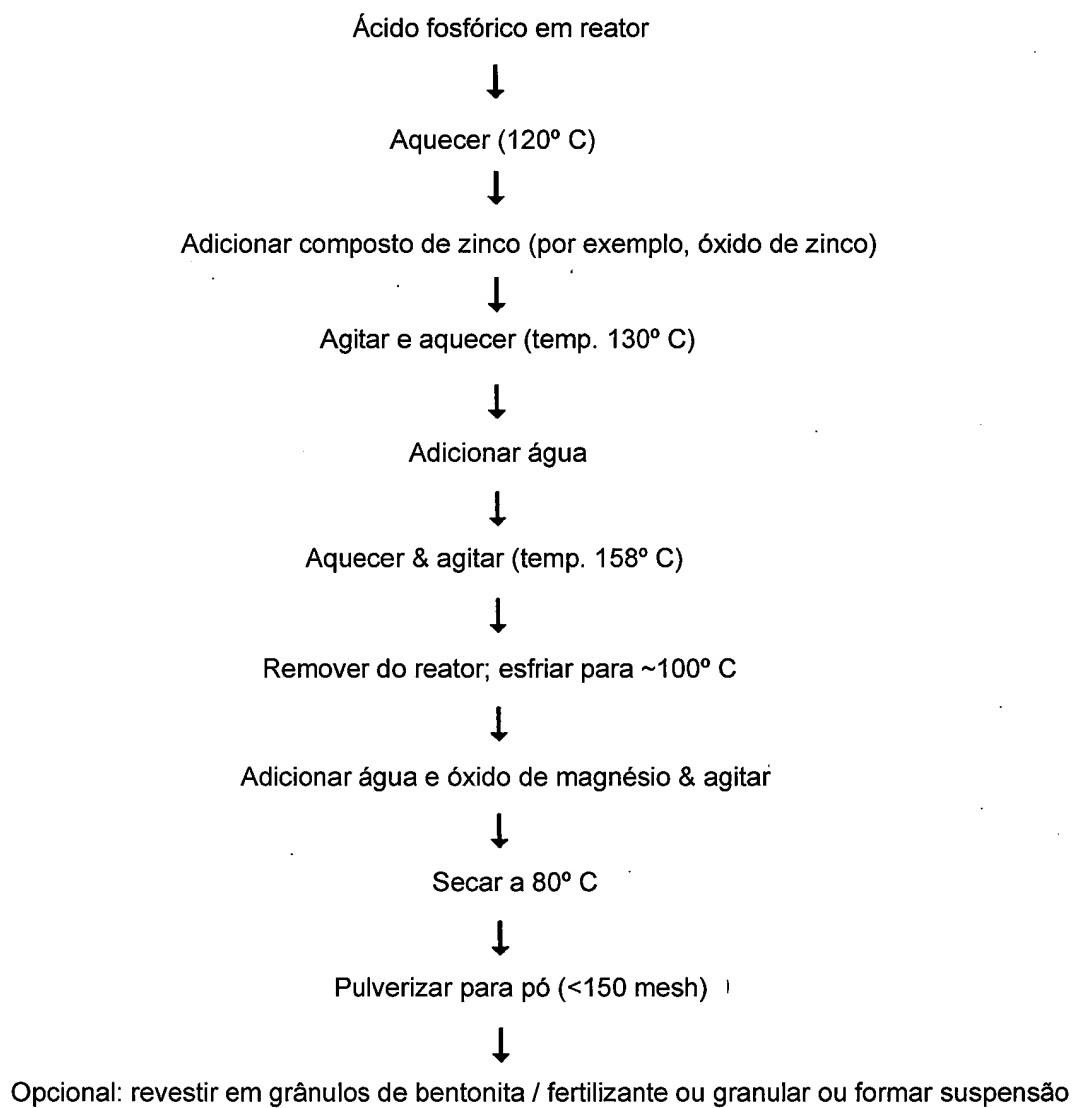


Fig. 3

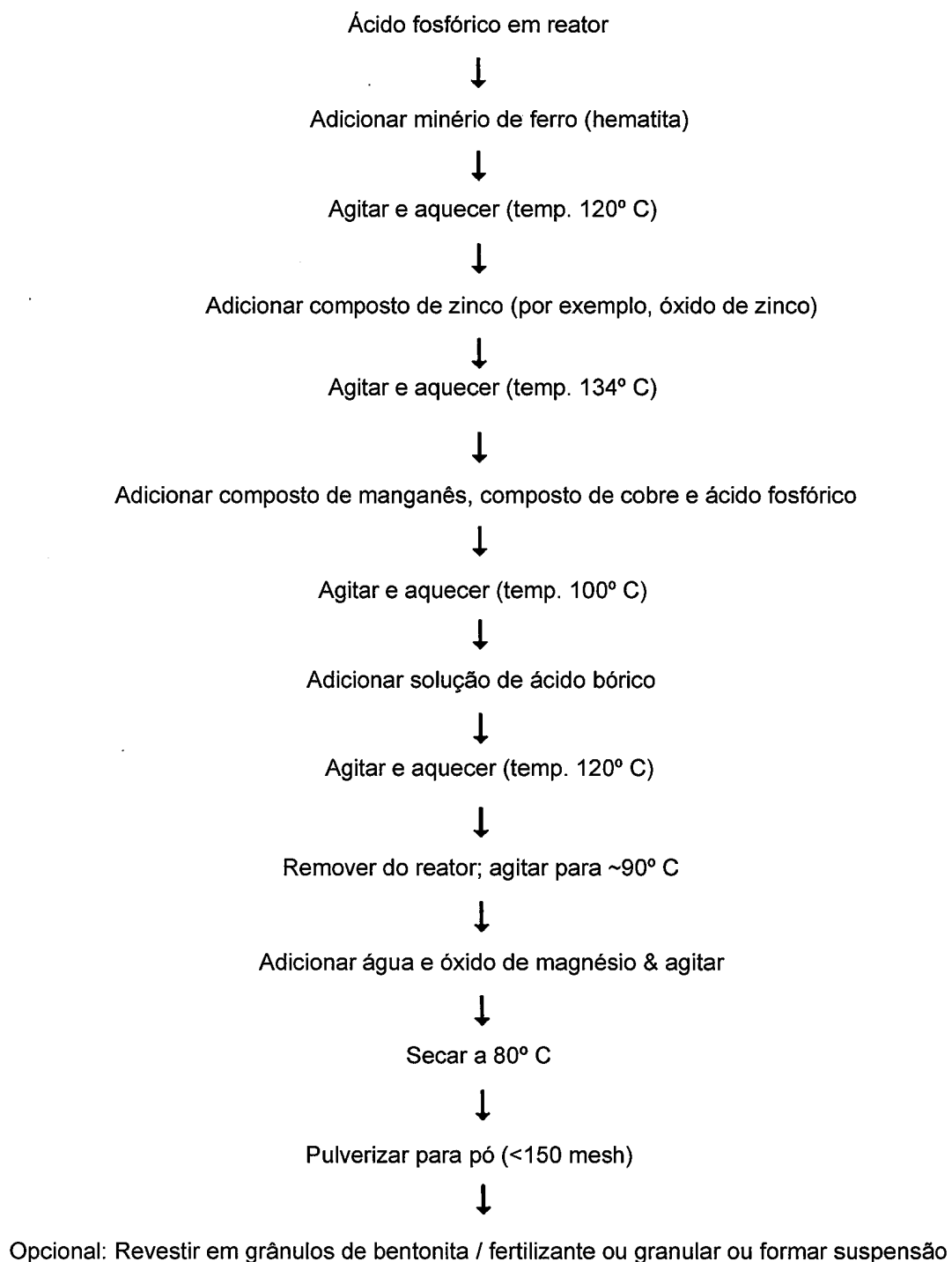
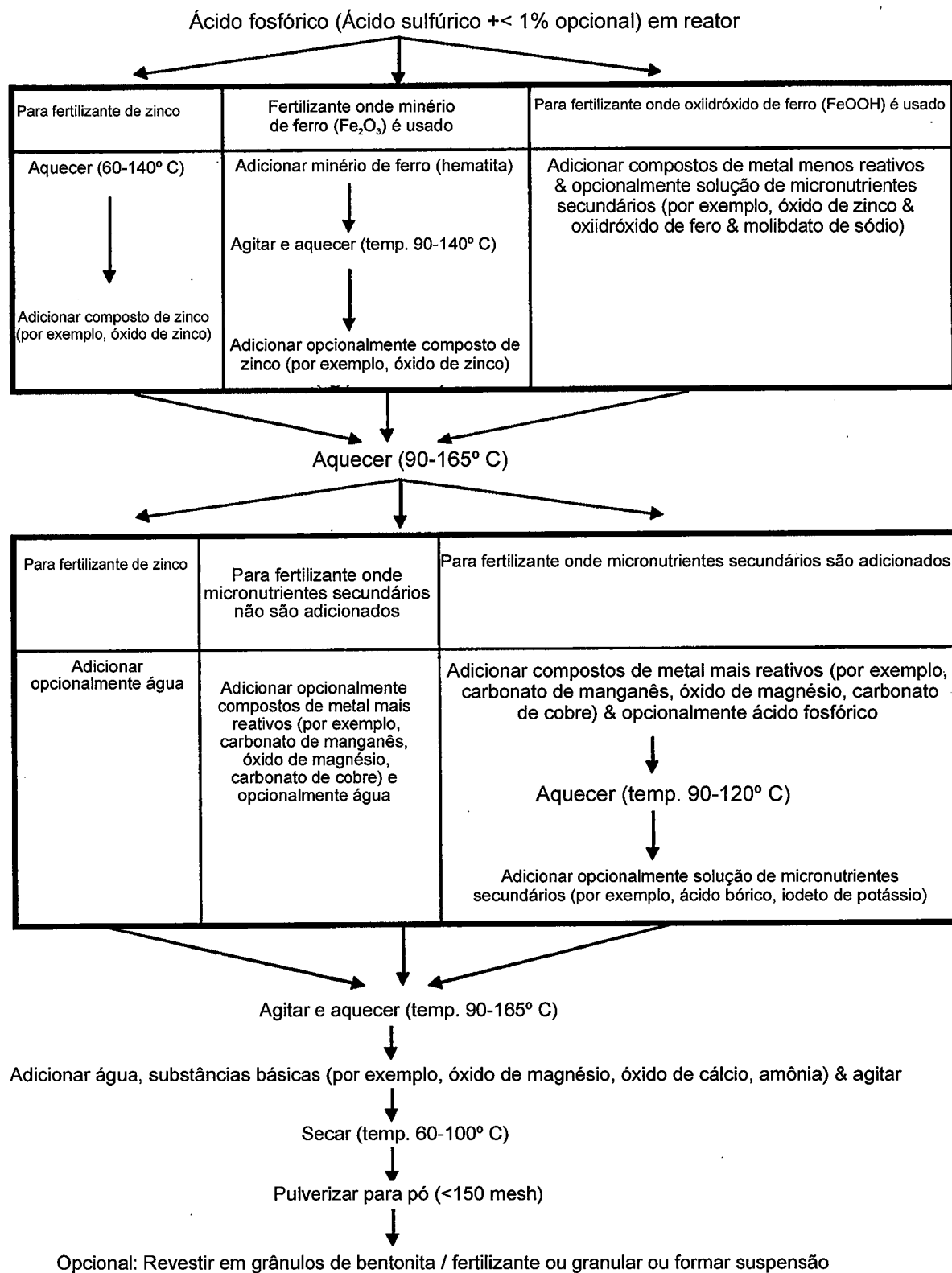


Fig. 4



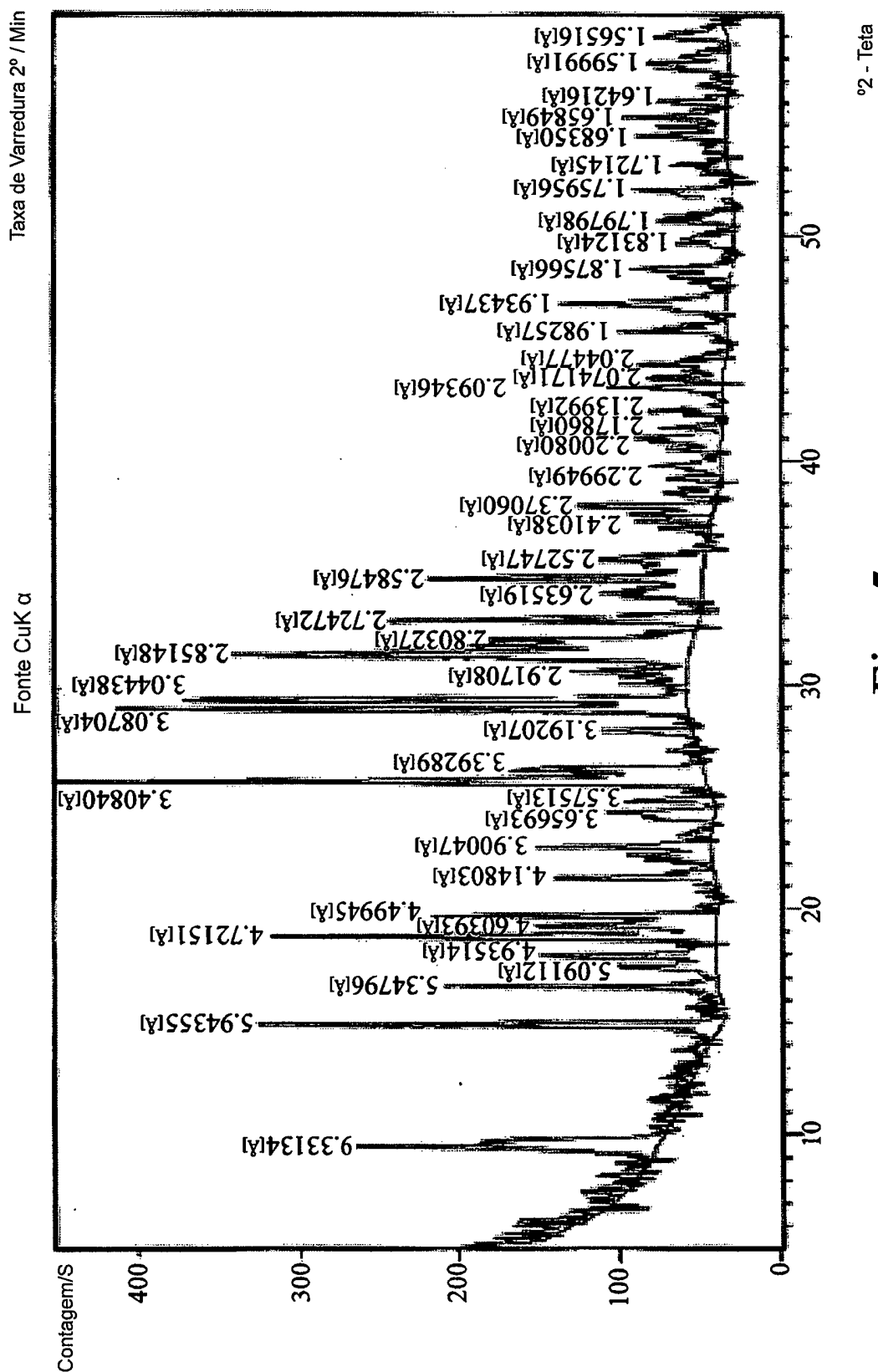
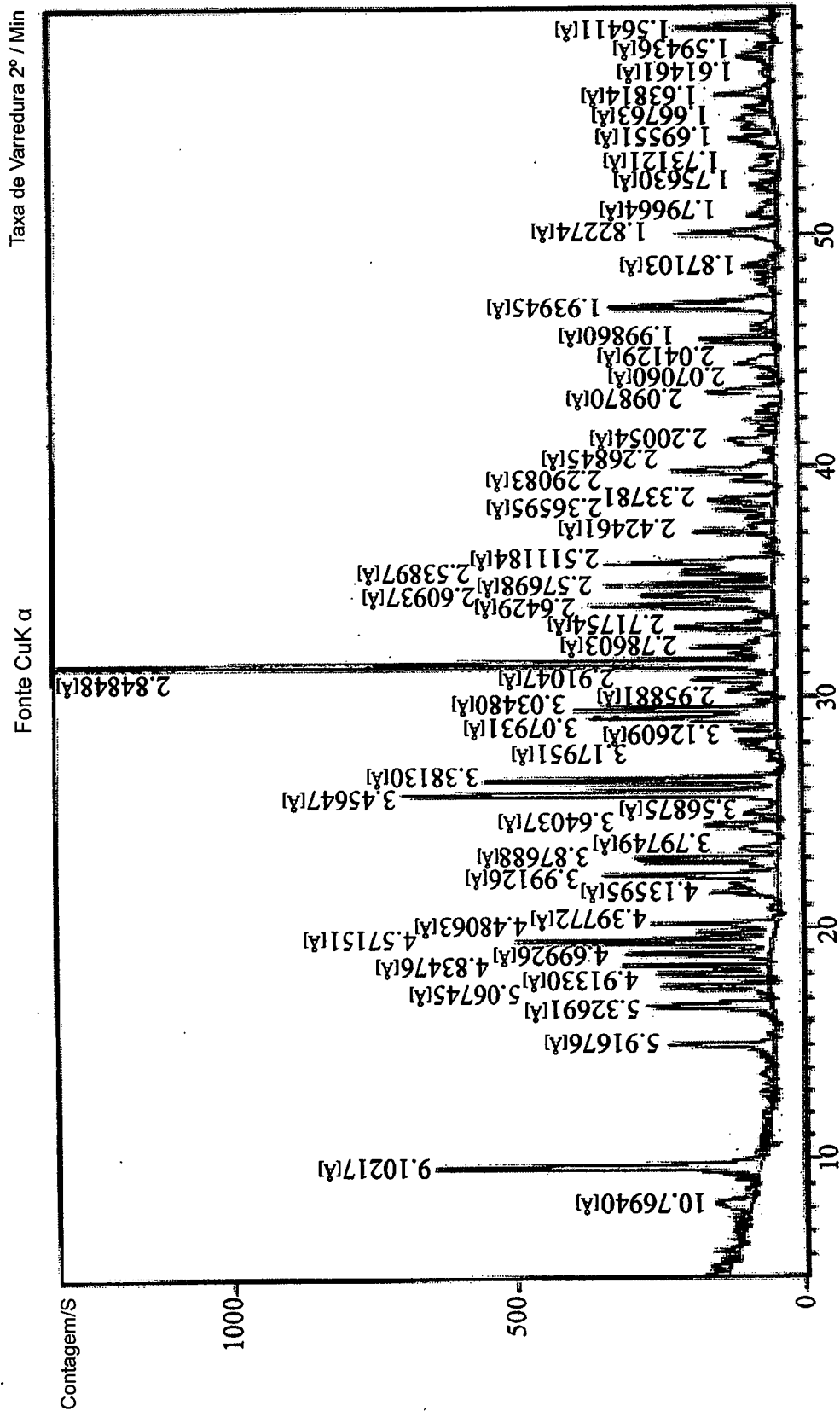


Fig. 5



2 - Theta

Fig. 8

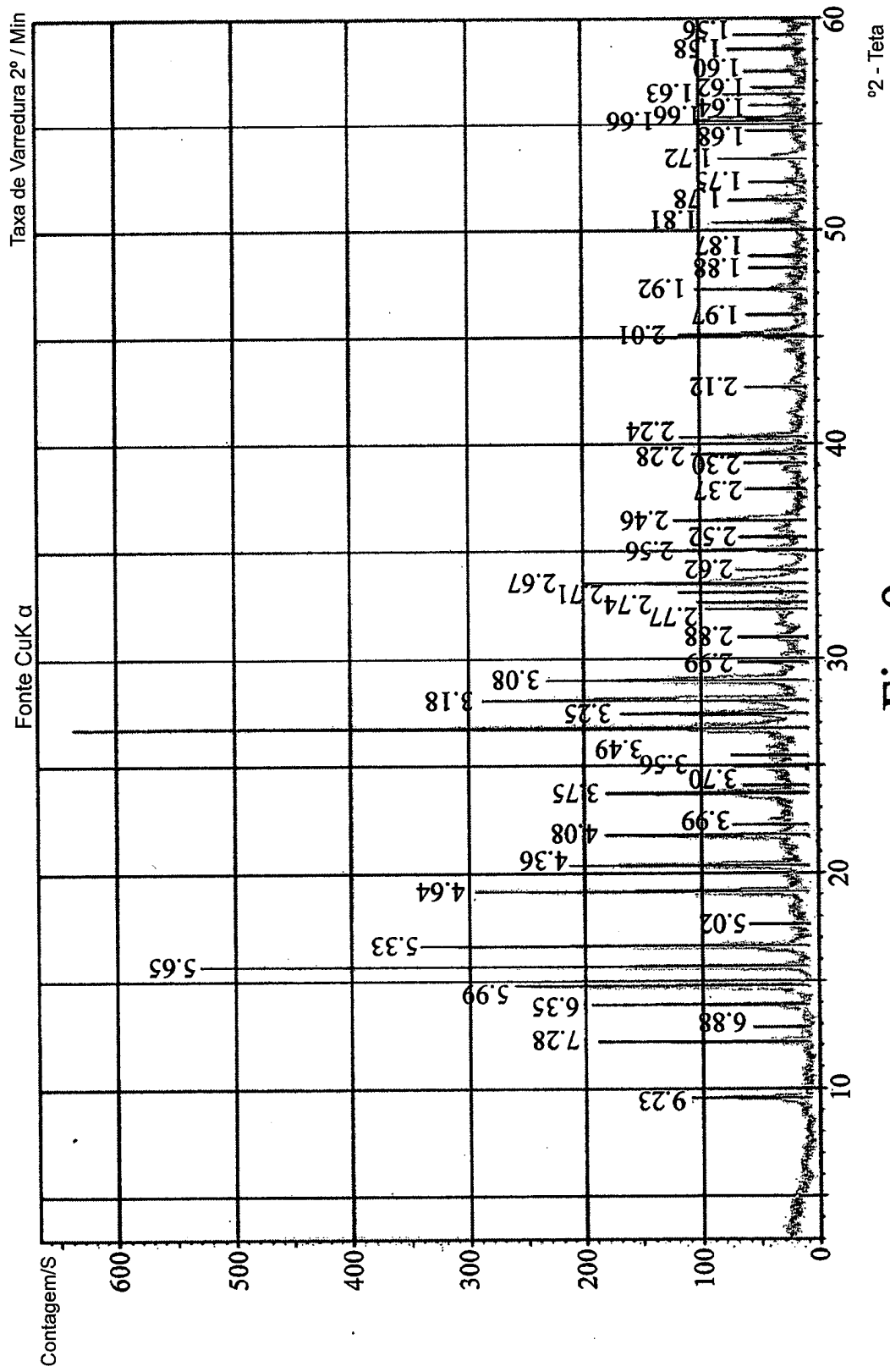


Fig. 9

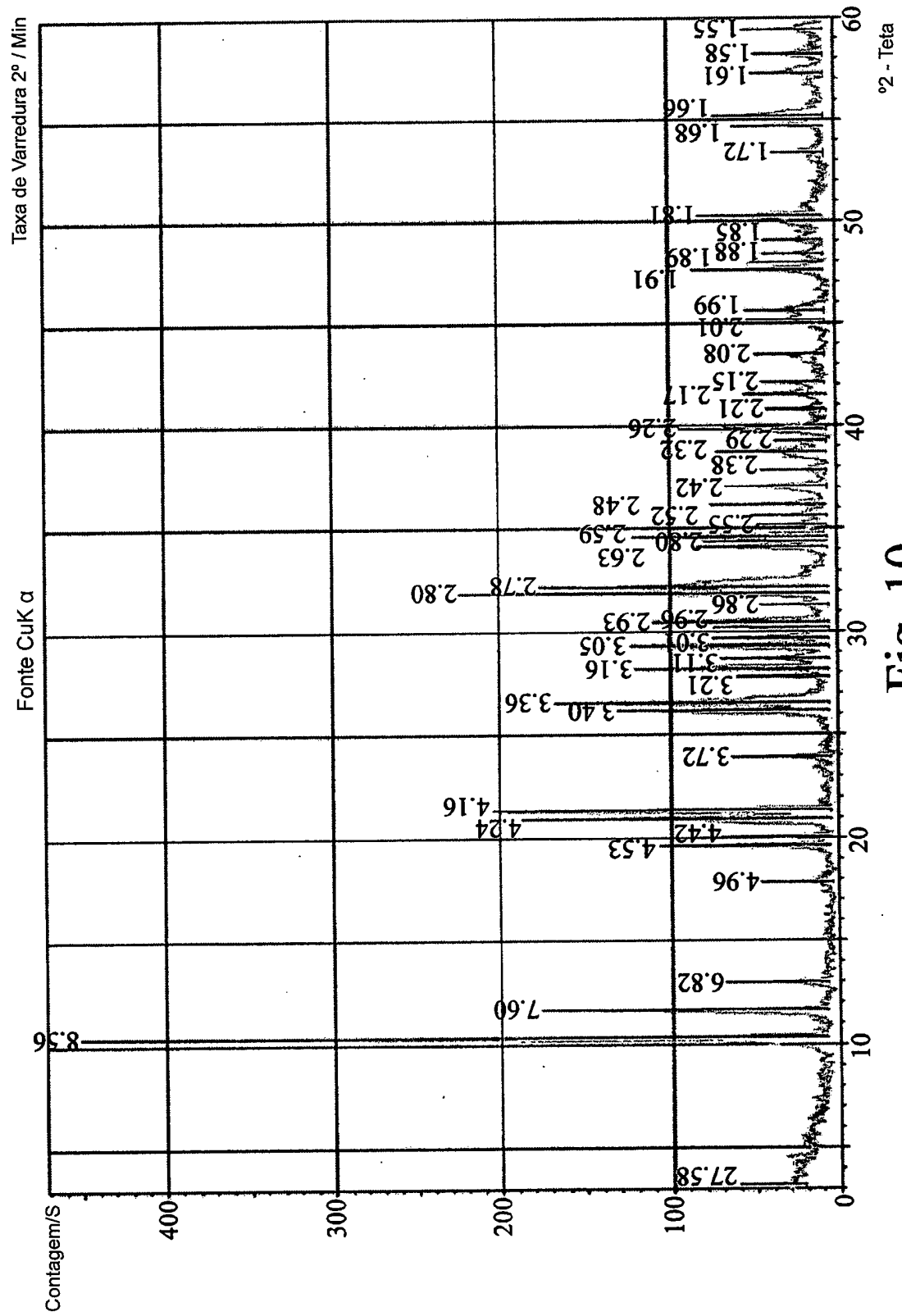


Fig. 10

11/22

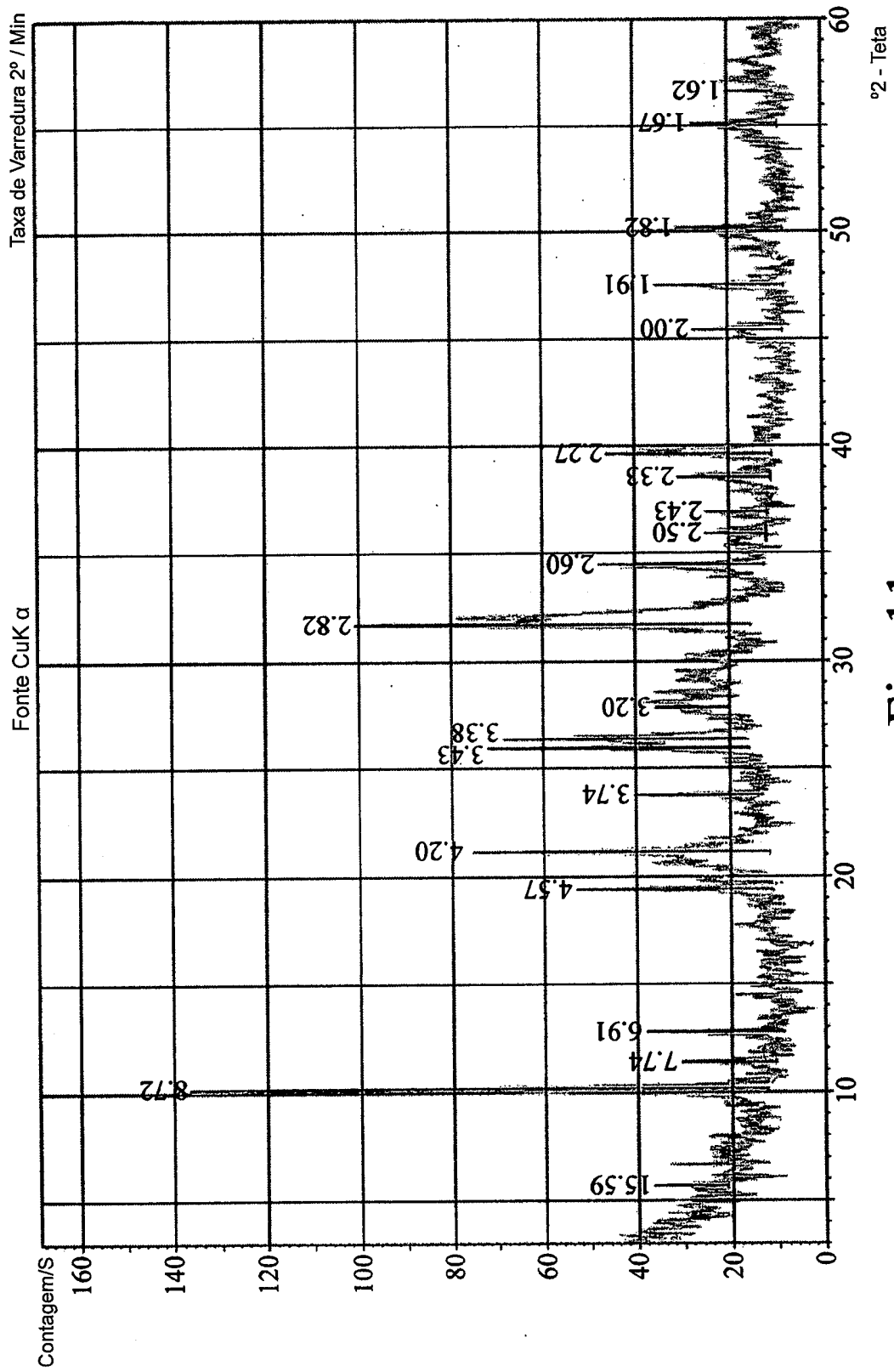


Fig. 11

12/22

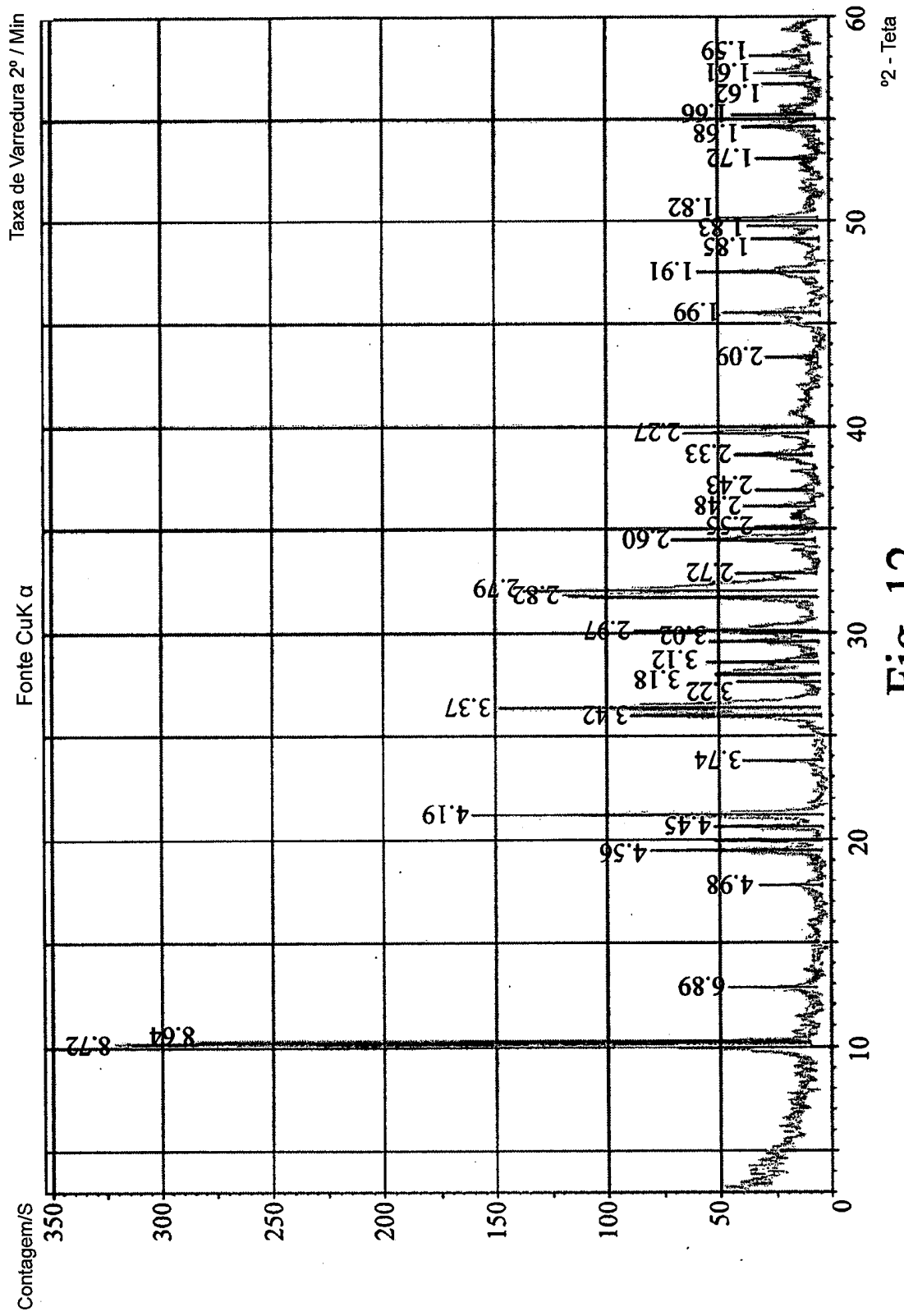


Fig. 12

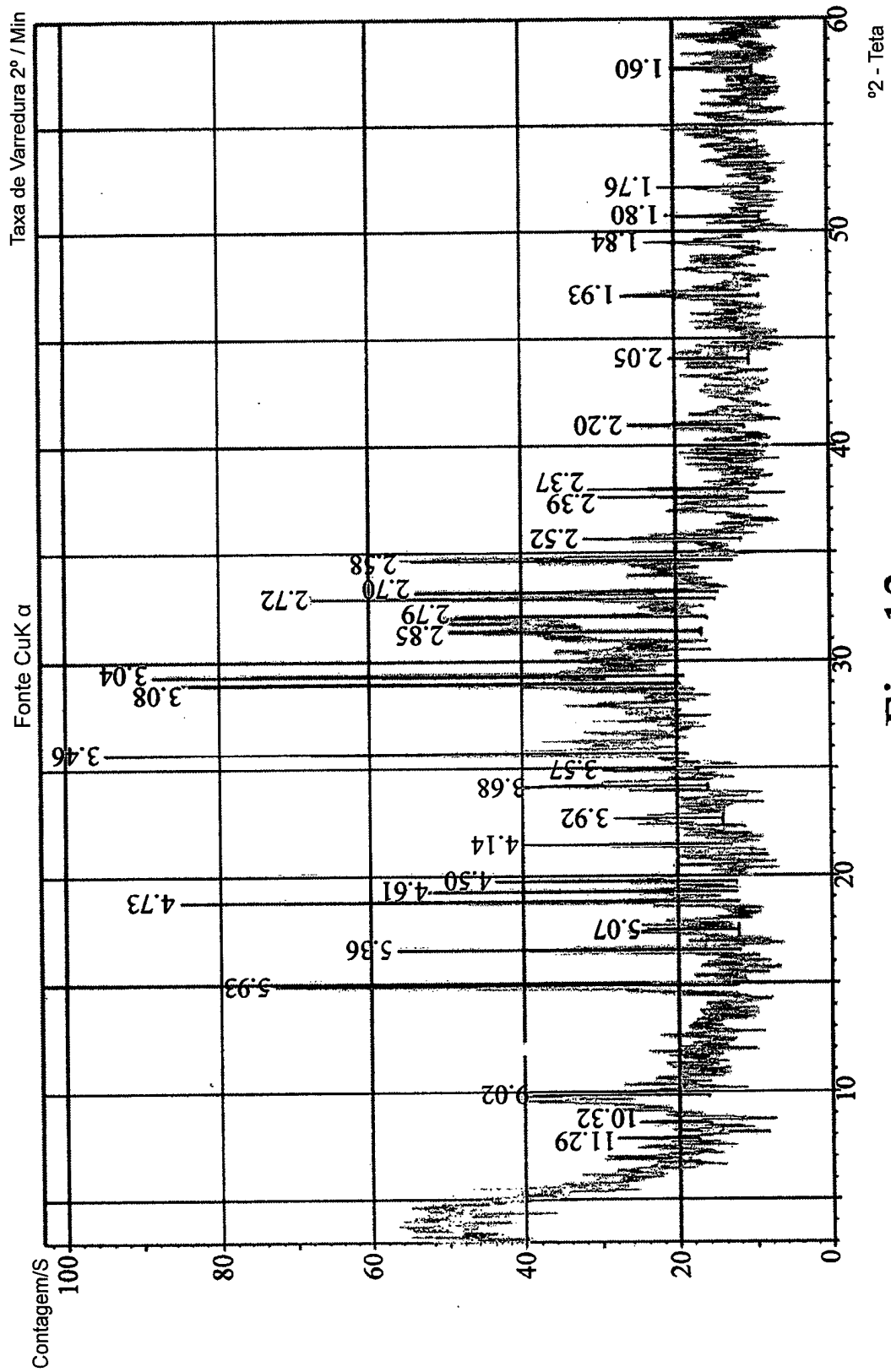


Fig. 13

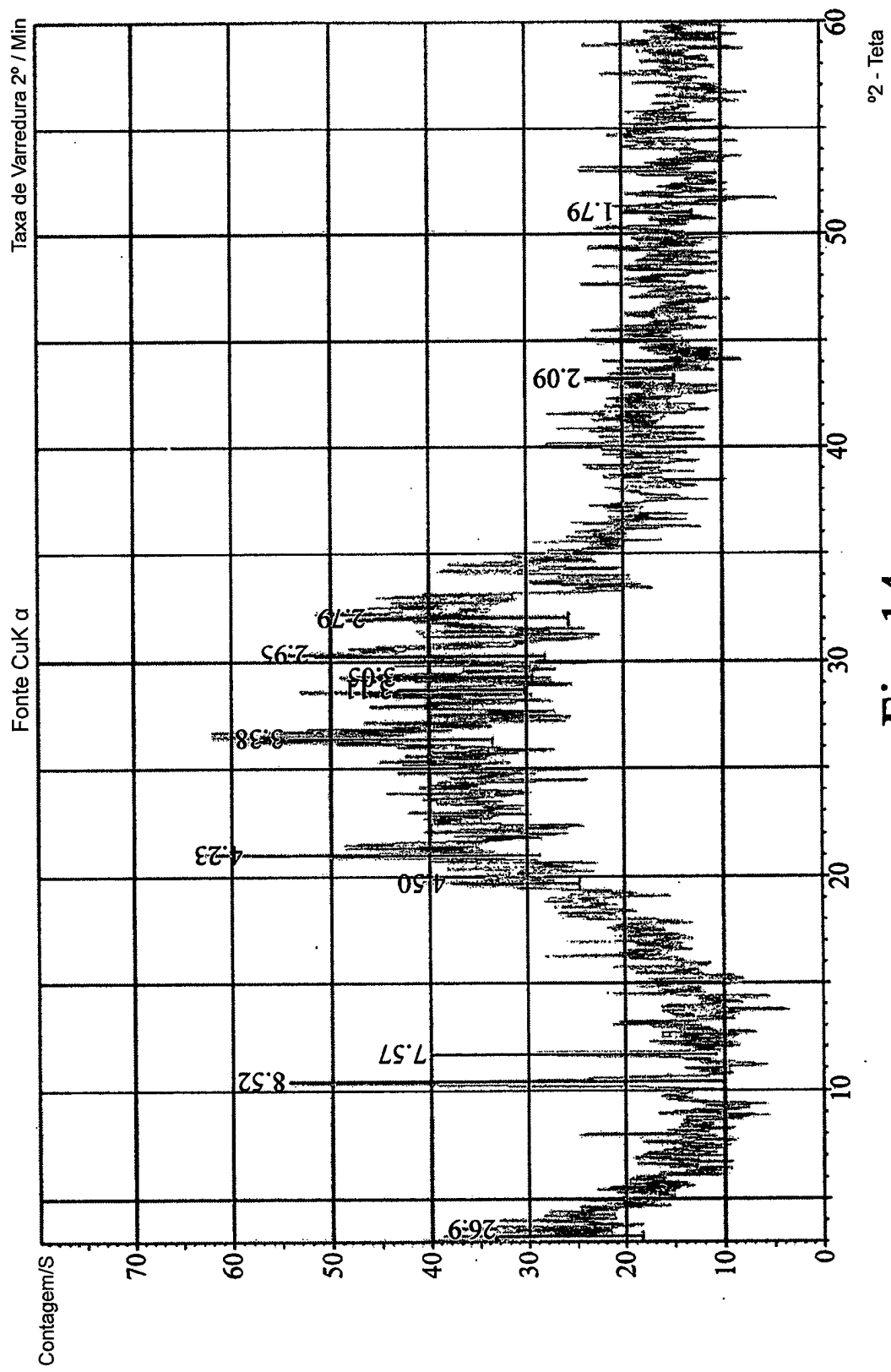


Fig. 14

15/22

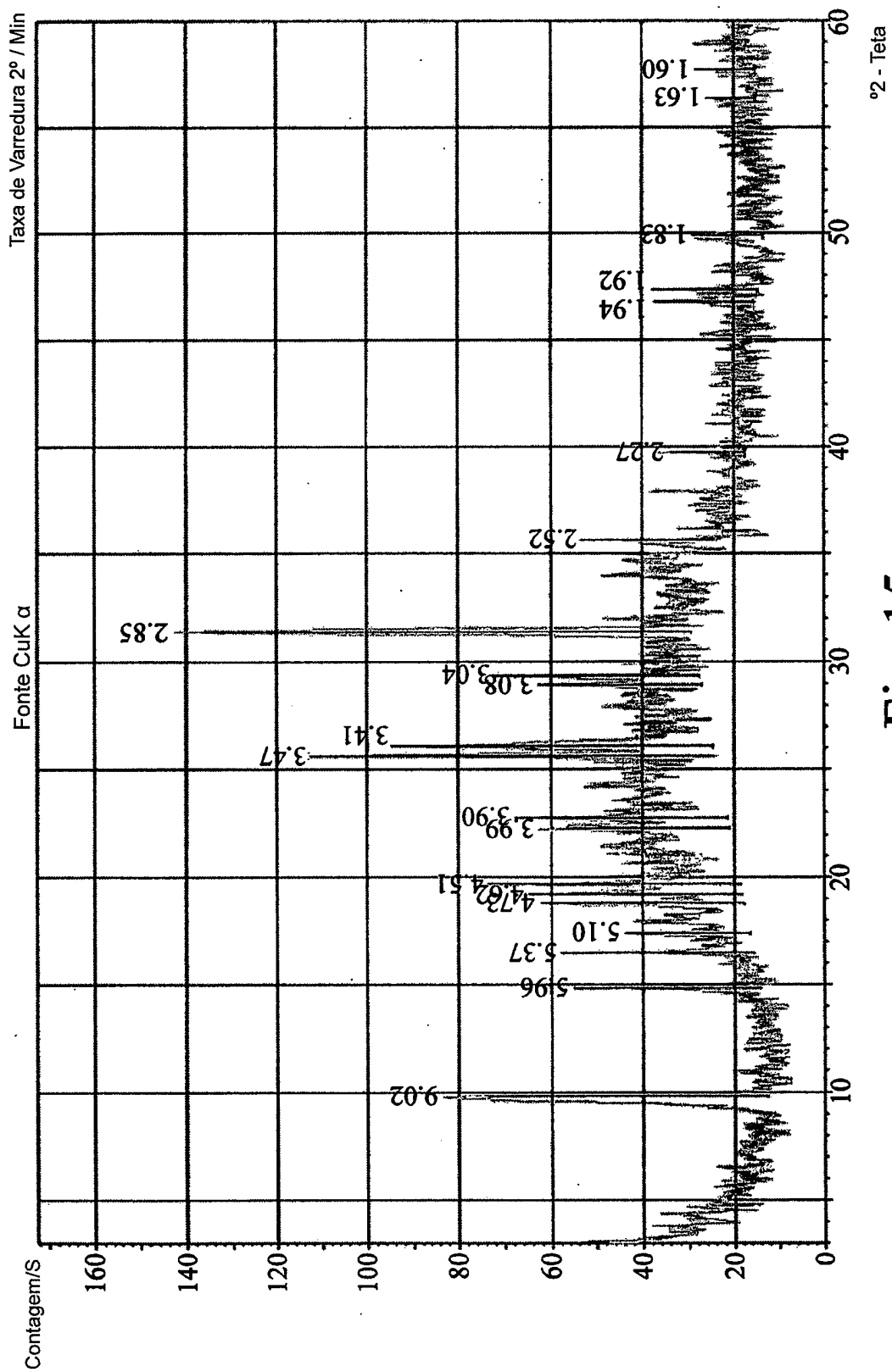


Fig. 15

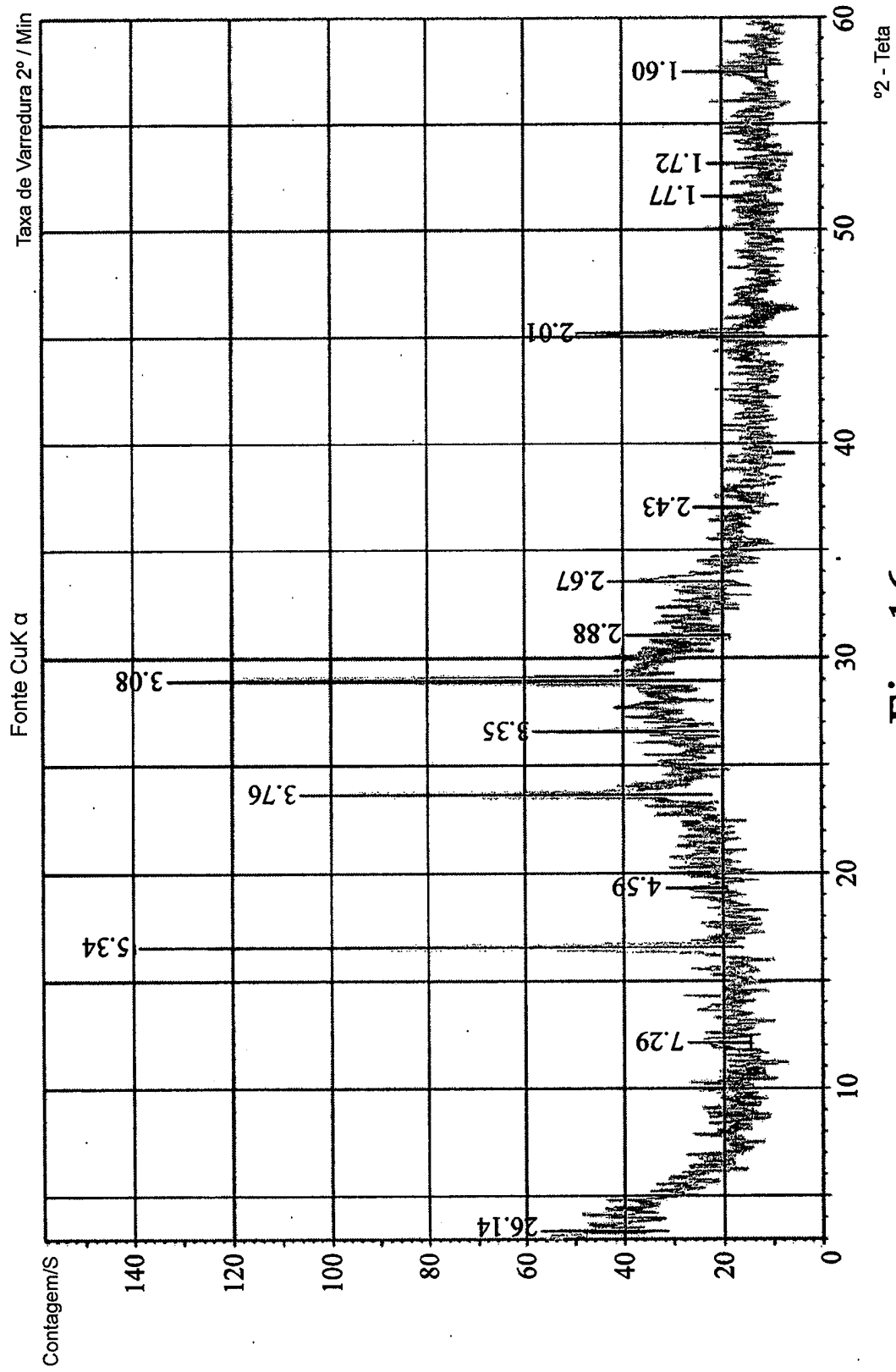


Fig. 16

17/22

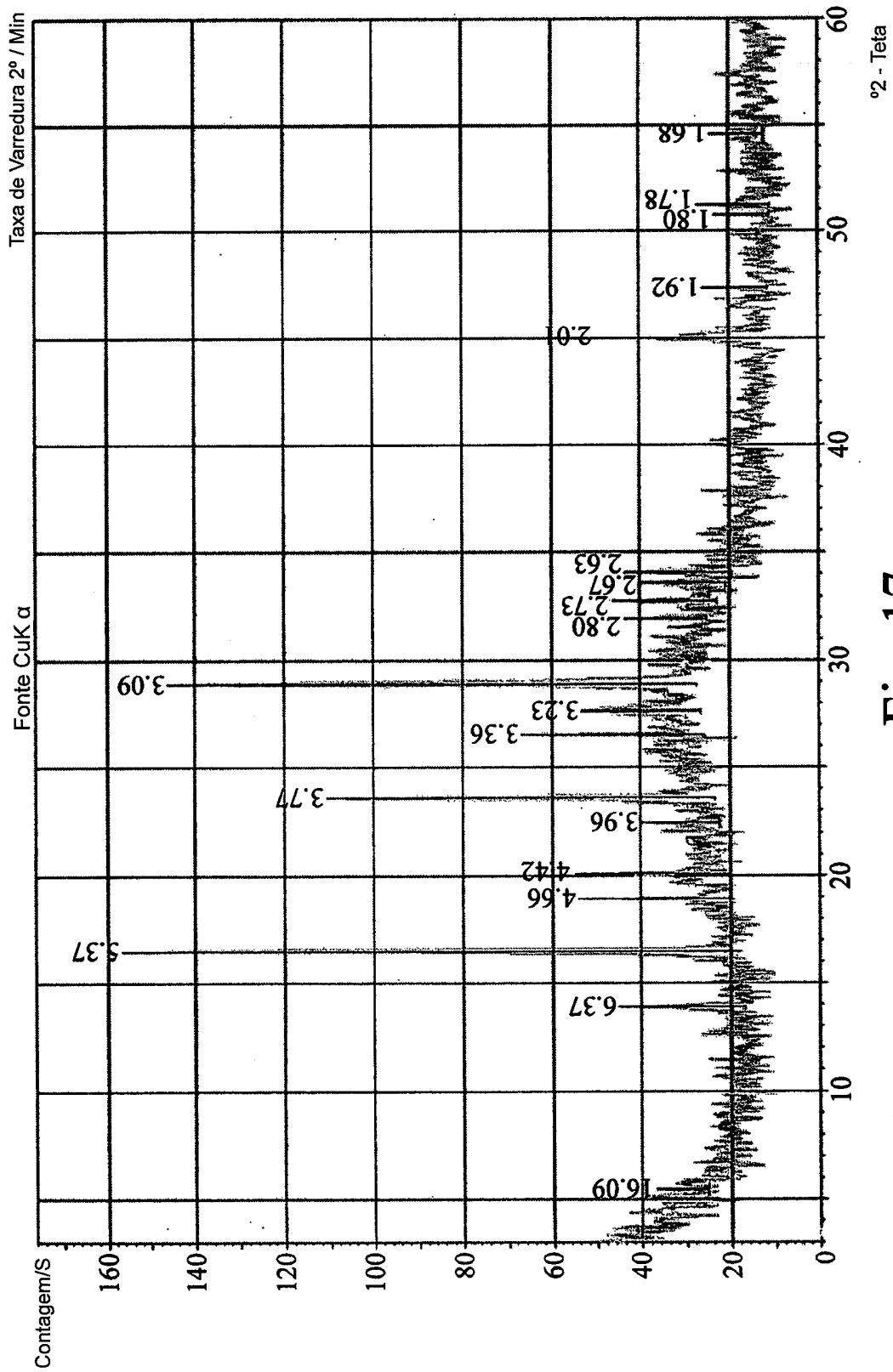
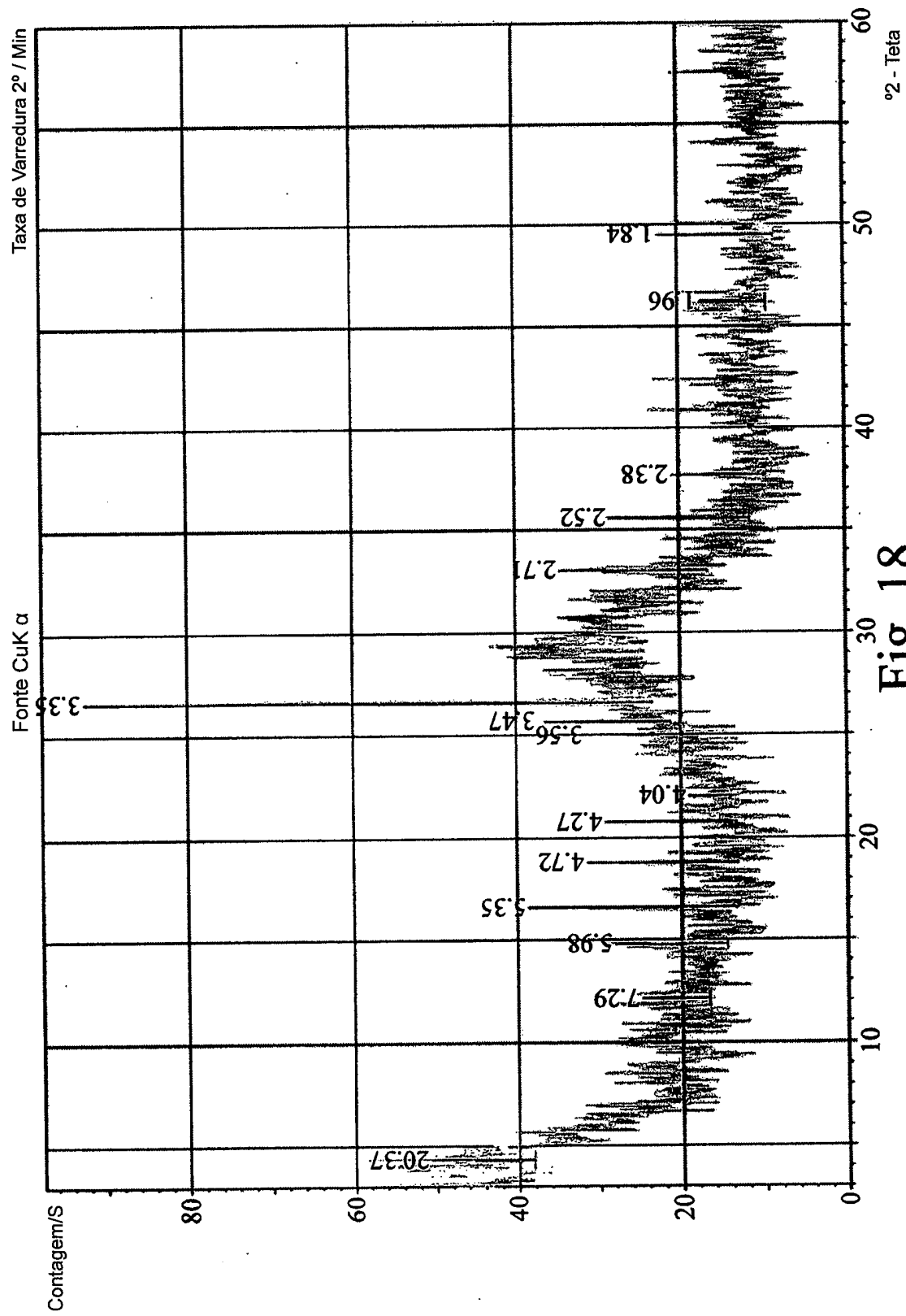


Fig. 17



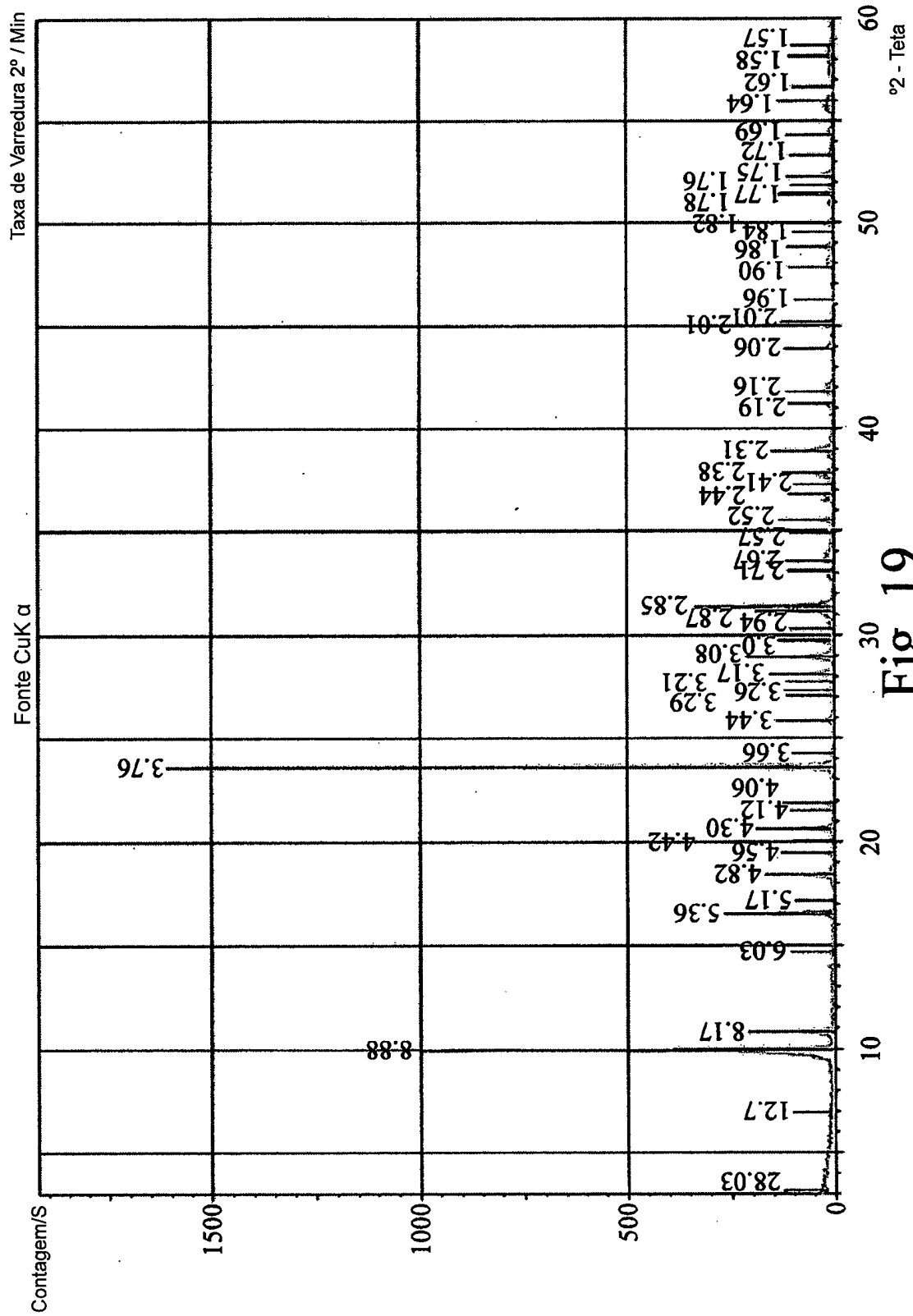


Fig. 19

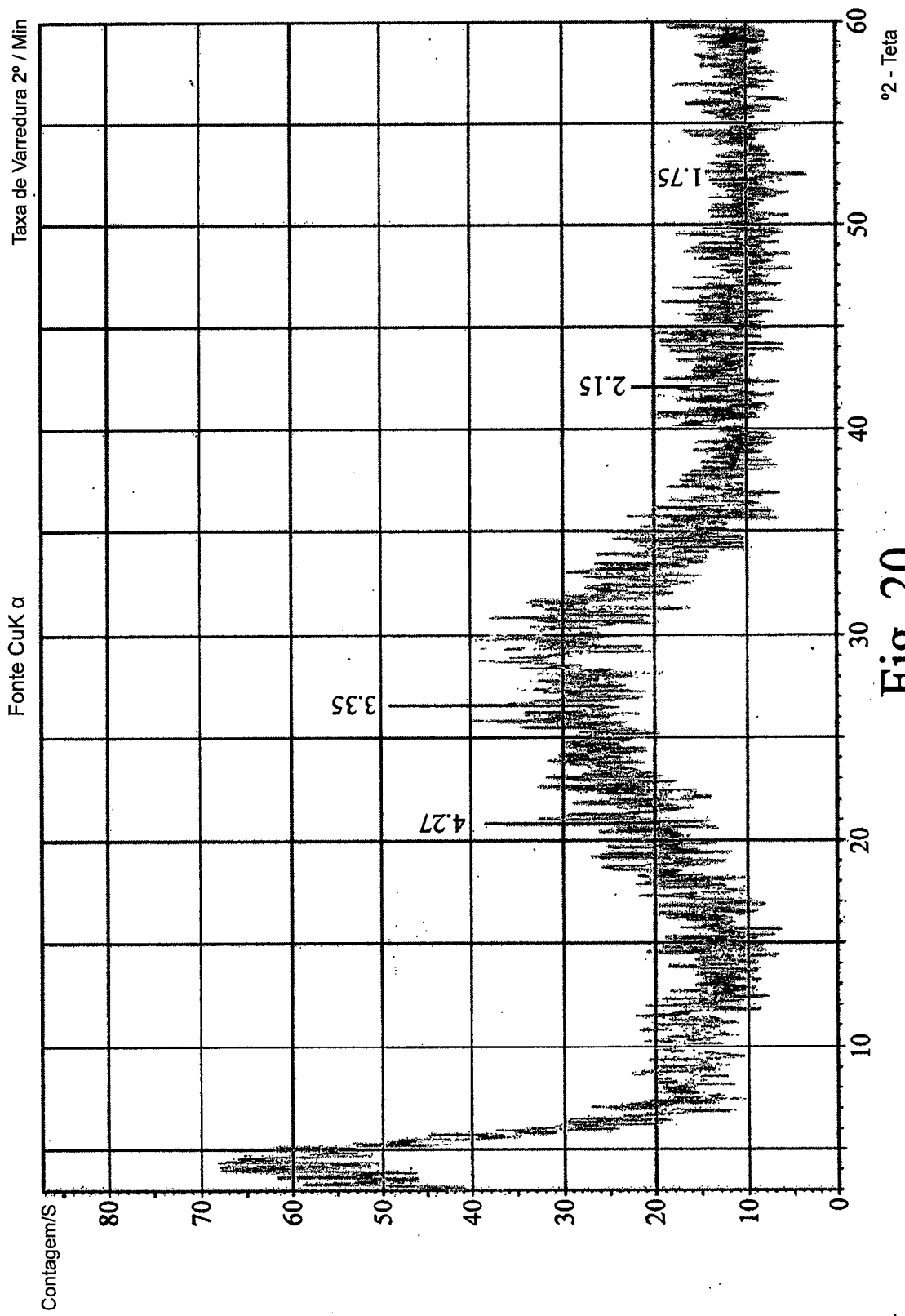


Fig. 20

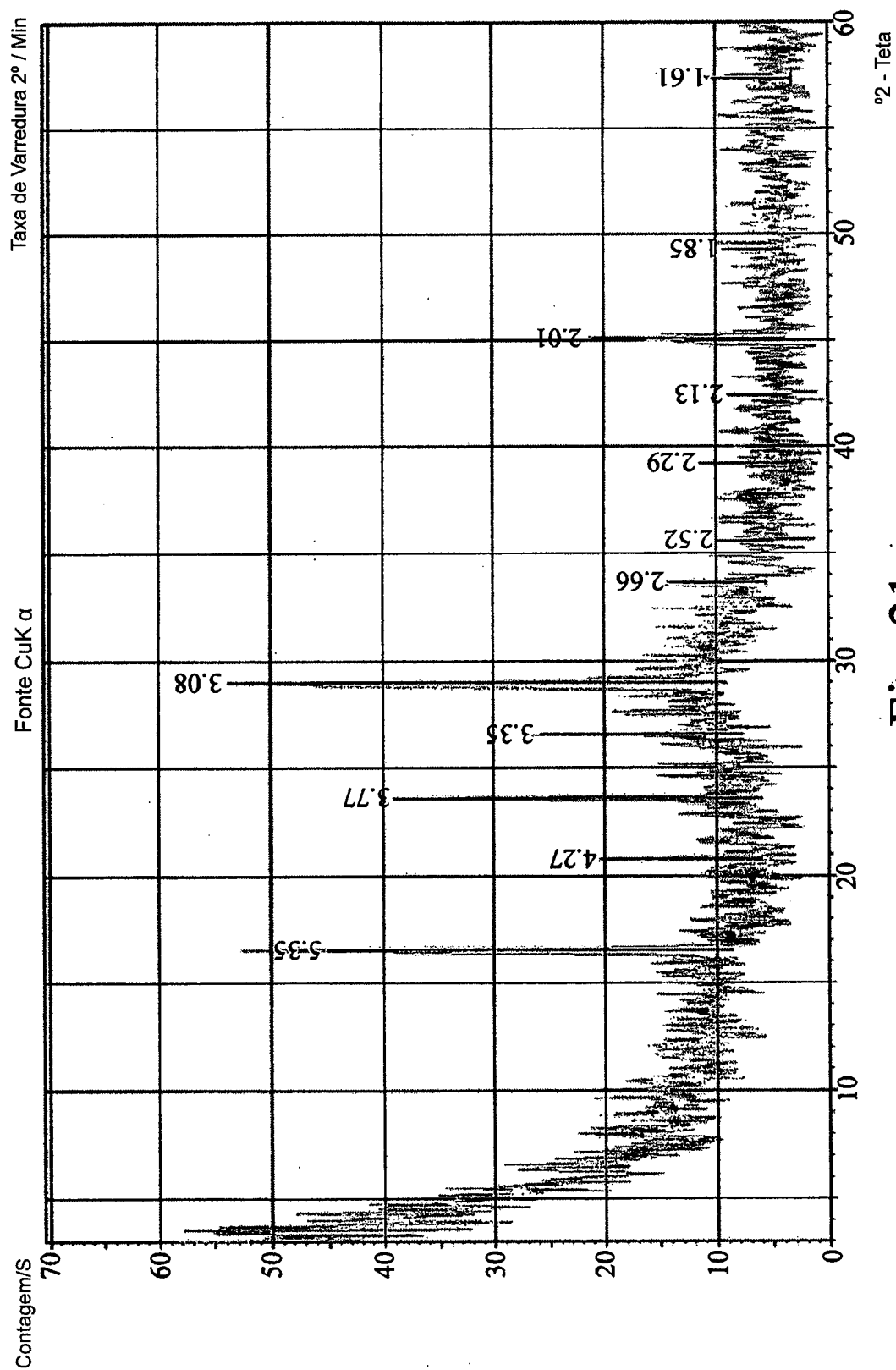


Fig. 21

