



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

(21) **PI0707953-2 A2**

(22) Data de Depósito: 28/09/2007
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) Int.Cl.:

A23K 1/20

A23K 1/10

A23K 1/14

A23K 1/16

(54) Título: **CONTROLE DE MOFO E PREVENÇÃO DE ODOR NA PRODUÇÃO DE RAÇÕES PELETIZADAS**

(73) Titular(es): Anitox Corporation

(72) Inventor(es): Duane Marvin Kleve, James Bernard Ryan

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007080001 de 28/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2009/041981 de 02/04/2009

(57) Resumo: CONTROLE DE MOFO E PREVENÇÃO DE ODOR NA PRODUÇÃO DE RAÇÕES PELETIZADAS. A presente invenção refere-se a uma ração e um método para inibir o crescimento de patógenos em rações animais peletizadas, que aumenta a eficiência de processo de peletização, sem introduzir odores ruins na ração, devido ao ácido butírico. Os ingredientes ativos incluem uma mistura de butirato, propionato e surfactantes.



PI0707953-2

tório Descritivo da Patente de Invenção para "CONTROLE DE MOFO E PREVENÇÃO DE ODOR NA PRODUÇÃO DE RAÇÕES PELETIZADAS".

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um conservante e lubrificante químico para transformar rações em rações peletizadas, que aumenta a eficiência da moagem, inibe o crescimento de fungos, bactérias e micotoxinas em produtos acabados, mesmo se eles tiverem um teor relativamente alto de água, e que não libera quantidades inaceitáveis de ácido butírico no ar a partir do produto acabado.

Discussão dos Antecedentes

É prática comum usar fungicidas em rações animais que contêm ácido propiônico ou seus sais de sódio, cálcio ou amônio em alguma forma. Bland *et al.*, patente US nº 5.547.987, descrevem uma composição para inibir o crescimento de patógenos em rações animais, usando uma mistura de ácido butírico e ácido propiônico, cada um deles parcial ou completamente convertido em uma das suas formas de sal. O ácido n-butírico tem um odor desagradável e, portanto, é difícil de formular em produtos comercialmente aceitáveis. Muitos sais do ácido n-butírico são menos malcheirosos do que o ácido livre, mas ainda são inaceitáveis para os usuários e para os animais que comem a ração tratada. Antes de Bland *et al.*, nem o ácido butírico nem seus sais eram considerados como tendo utilidade prática como conservantes de rações.

Huitson *et al.*, patente US nº 3.595.665, descrevem um método para prevenir o crescimento de mofo em culturas agrícolas e rações animais durante o armazenamento, baseado em misturas binárias e ternárias de ácidos carboxílicos inferiores.

Herting *et al.*, *Cereal Chem.* 51:382-388 (1974), relataram que o ácido isobutírico é o agente antifúngico mais eficaz dentre os ácidos de C₁-C₄ comuns, e que as misturas tais como propiônico:n-butírico:água (25:25:50) e propiônico:isobutírico:água (25:25:50) são mais eficazes do que os ácidos individuais em água. Verificou-se que a atividade dependia da

quantidade de água na mistura; surpreendentemente, a atividade aumentava à medida que a proporção de água era aumentada. Entretanto, a presença ou ausência de mofo era determinada visualmente, o que é um método impreciso demais para tirar conclusões válidas.

- 5 Skov *et al.*, patente US nº 4.183.953, adicionaram ácido butírico a uma solução aquosa de isobutirato de amônio para abaixar a temperatura de cristalização, permitindo o uso de soluções de isobutirato de amônio em áreas não-aquecidas em tempo frio. As atividades antifúngicas relativas de isobutirato de amônio isoladamente versus ácido butírico/isobutirato de amônio não foram relatadas.

Sumário da Invenção

- Um objetivo da invenção é fornecer um método para inibir o crescimento de mofo em rações animais, compreendendo: (a) aplicar a uma ração uma quantidade inibidora de crescimento eficaz de uma mistura que contém propionato de amônio e butirato de amônio, onde a razão de espécies C_4/C_3 na mistura é entre 80:20 e 70:30; 1,5 a 3,0% em peso de um surfactante, opcionalmente 0,1 a 1,0% em peso de terpenos; e (b) cozer para obter uma ração peletizada.

- Outro objetivo é fornecer uma ração peletizada por um processo que compreende: (a) aplicar a uma ração uma quantidade inibidora de crescimento eficaz de uma mistura que contém propionato de amônio e butirato de amônio, onde a razão de espécies C_4/C_3 na mistura é entre 80:20 e 70:30; 1,5 a 3,0% em peso de um surfactante, opcionalmente 0,1 a 1,0% em peso de terpenos; e (b) cozer para obter uma ração peletizada.

25 Descrição das Modalidades Preferidas

- A composição conservante desta invenção contém uma mistura de ácido n-butírico e ácido propiônico, cada um deles sendo parcial ou completamente convertido no sal de amônio, que são obtidos convenientemente pela adição de amônia anidra a uma solução aquosa dos ácidos, para formar uma mistura tamponada em pH $7,0 \pm 0,1$, preferivelmente pH $7,0 \pm 0,2$. O pH neutro é favorecido para reduzir as propriedades corrosivas e odores dos ácidos carboxílicos.

O processo da invenção é um aperfeiçoamento sobre os processos conhecidos que usam uma mistura igual de propionato e butirato e cerca de 0,5% de surfactante pelo fato de que ele mantém a penetração de umidade da ração peletizada, mas evita o cheiro desagradável devido ao ácido n-butírico. Nos processos conhecidos, o produto liberava ácido n-butírico suficiente, de tal modo que o cheiro da ração interferia com o uso comercial do processo.

A presente invenção reduz muito o problema do cheiro desagradável no produto acabado, e ao mesmo tempo, mantendo as vantagens de boa gelatinização, qualidade do pélete e baixo consumo de energia durante o processo de peletização. O processo da invenção envolve aplicar uma composição que compreende uma mistura de n-butirato/propionato em uma razão de cerca de 3:1, onde 75-100 mol% da mistura de ácidos estão na forma de um sal; 10-50% em peso de água; cerca de 2-3% em peso de surfactante; e entre 0,1 e 1,0% em peso de terpenos. De preferência, 80-90 mol% da mistura de ácidos estão na forma de sal, produzindo uma solução tamponada. As razões típicas das espécies C_4/C_3 na mistura são 80:20 a 70:30, de preferência 75:25. A quantidade total de cada ácido carboxílico na mistura, calculada na base de ácido livre, é entre 35 e 15% em peso, de preferência 25-33% em peso.

O ácido propiônico é produzido industrialmente a partir de produtos de petróleo, tais como pela oxidação em fase líquida de butano ou pela carboxilação de etileno. O ácido n-butírico é produzido pela oxidação em fase líquida de butano.

Os dois sais carboxilatos podem ser preparados separadamente e combinados, opcionalmente com mais ácido butírico e/ou ácido propiônico, caso uma mistura tamponada seja desejada.

Os sais de amônio podem ser preparados tratando o ácido livre com água e hidróxido de amônio ou amônia anidra. Ele é produzido pela reação de nitrogênio do ar com o hidrogênio obtido a partir de gás natural, usando um catalisador e pressão, para produzir amônia anidra.

No uso industrial real de fungicidas de rações, o produto é gene-

ricamente adicionado à ração animal em algum ponto onde ele pode ser misturado convenientemente dentro da ração. O meio preferido de adição é com um misturador de rações multipropósito, onde todos ingredientes na ração são misturados entre si na mesma hora. Outro ponto de adição possível é em um transportador helicoidal por meio de um bico de *spray*, enquanto a ração está sendo transportada ao longo da linha pelo transportador.

O presente fungicida pode ser adicionado como um *spray* líquido, contendo a mistura n-butirato/propionato em água, ou como um pó granular composto de 20-60% em peso seco da mistura de ingredientes ativos dispersada sobre substâncias inorgânicas, tais como vermiculita, verxita, óxidos de silício, e argilas absorventes. Os materiais orgânicos, tais como sabugos de milho, também são carreadores apropriados.

A presente invenção pode ser usada para controlar o crescimento dos tipos predominantes de microorganismos encontrados em rações, incluindo *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Mucor* e leveduras. As rações representativas incluem rações para frangos de corte na fase de pré-crescimento, rações para frangos de corte em fase de engorda, rações de abate para frangos de corte, rações para galinhas poedeiras, rações para reprodutores, rações para suínos de todos os tipos, rações para gado de todos os tipos, rações para eqüinos, rações para animais de criação, tais como rações para camarões, peixe-gato, e enguia. Estas rações são todas especialmente formuladas para dar os melhores resultados na espécie do animal ou peixe que está sendo alimentado. Elas contêm quantidades variadas de grãos de cereais, farinhas de proteínas vegetais, farinhas de proteínas animais, vitaminas, minerais e aditivos especiais tais como fungicidas, antibióticos, fármacos, etc. Algumas vezes os fungicidas são adicionados aos grãos de cereais para proteger os grãos durante o armazenamento antes do uso.

Grãos de Cereais – Os exemplos incluem, porém sem limitações, os seguintes: milho, sorgo ("milo"), trigo, aveia, centeio e cevada. A taxa de aplicação preferida para grãos de cereais é 0,05% em peso a 1,0% em peso para soluções líquidas e 0,1% em peso a 2,0% em peso para o tratamento com pó.

Subprodutos de animais abatidos – Os exemplos incluem, porém sem limitações, os seguintes: farinha de carne e ossos, farinha de penas, farinha de vísceras de aves, farinha de peixe, e farinha de sangue. A taxa de aplicação preferida para produtos de animais abatidos é de 0,1% em peso a 1,0% em peso para soluções líquidas, e 0,1% a 2,0% em peso para o tratamento em pó.

Farinhas de proteínas vegetais – Os exemplos incluem, porém sem limitações, os seguintes: farinha de soja, farinha de colza, farinha de algodão e farinha de girassol. A taxa de aplicação preferida para farinhas de proteínas vegetais é de 0,05% em peso a 1,0% em peso para soluções líquidas, e 0,1% a 2,0% em peso para o tratamento em pó.

Silagem - Os exemplos incluem, porém sem limitações, os seguintes: silagem de milho, silagem de trigo, silagem de sorgo, silagem de feno e silagem de outras gramíneas. As taxas de aplicação preferidas variam entre 0,05% em peso e 1,0% em peso para soluções líquidas, e entre 0,1% e 1,0% em peso para o tratamento em pó.

Rações acabadas - Os exemplos incluem, porém sem limitações, os seguintes: rações para frangos de corte na fase de pré-crescimento, rações para frangos de corte em fase de engorda, rações de abate para frangos de corte, rações para galinhas poedeiras, rações para reprodutores de aves. As taxas de aplicação preferidas para rações acabadas são 0,05% em peso a 1,0% em peso para soluções líquidas, e entre 0,1% e 1,0% em peso para o tratamento em pó.

Graus similares de ração para suínos, ração para gado bovino de abate, ração para gado leiteiro, ração para eqüinos, ração para aquicultura e ração para animais de estimação são tratadas genericamente com 0,05% em peso a 1,0% em peso de soluções líquidas, e 0,1% a 1,0% em peso para o fungicida em pó.

Surfactantes – Os surfactantes preferidos incluem, porém sem limitações, os tipos aniônicos, catiônicos e não-iônicos, sendo estes últimos preferidos; os exemplos incluem Polissorbato-80, Polissorbato-60, Polissorbato-20 e Triton X-100.

A composição da invenção é aplicada às rações em quantidades entre 1 e 10% em peso, de preferência entre 1 e 2% em peso. A ração é processada em uma taxa de 12-20 t/h, de preferência 16-18 t/h, em uma temperatura entre 74 °C (165 °F) e 93 °C (200 °F). A temperatura de processamento preferida é entre 81 °C (178 °F) e 91 °C (195 °F).

Exemplo 1

- 73,15% de Propionato de Amônio
- 24,32% de Butirato de Amônio
- 2,24% de Surfactante Polissorbato 80
- 0,29% de Terpenos Naturais (origem cítrica)

O propionato de amônio começa como uma solução de ácido propiônico com uma concentração de aproximadamente 100% em peso, que é tamponada até um pH de 6,9 a 7,1, usando amônia anidra e água, resultando em uma concentração final de aproximadamente 60% em peso. Esta reação é completada em uma temperatura de 66 °C (150 °F) ou menos, sob pressão ambiente. O butirato de maônio começa como uma solução de ácido butírico concentrado em aproximadamente 100% em peso, que é tamponado a um pH de 6,9 a 7,1 usando amônia anidra e água resultando em uma concentração final de aproximadamente 60% em peso. Essa reação é completada em uma temperatura de 66% (150°F) ou menos sobre pressão ambiente. Os quatro componentes são misturados entre si sob temperatura e pressão ambiente para produzir a solução antifúngica.

Exemplo 2

Medição de Vapores de Ácido Butírico Liberados a Partir da Ração Tratada

- 1) A ração é tratada com a composição do Exemplo 1 em uma razão de 90:10.
- 2) Depois do tratamento, três réplicas do produto são transferidas para dentro de frascos de vidro vedáveis com tampas de rosca.
- 3) A tampa sólida do frasco é modificada para ter dois orifícios: um orifício serve como uma entrada de ar e o segundo orifício serve como um orifício de exaustão.
- 4) No lado da exaustão, é afixado um tubo de Teflon que conec-

ta para um sifão de água. O objetivo é puxar o ar através da ração ou através do topo do frasco e depois reter os vapores dos ácidos orgânicos no sifão de água. Poder-se-ia usar um vácuo para puxar o ar através da ração ou uma linha de ar para forçar o ar a atravessar. Com qualquer um das duas

5 maneiras, os resultados são iguais. O fluxo de ar e a temperatura devem ser regulados (usualmente, 1 litro/minuto a 10 °C (50 °F) a 49 °C (120 °F).

5) Depois de uma hora, o sifão de água é removido e a quantidade de ácido propiônico/ácido butírico na água é medida. Baseado no volume de água no sifão, a quantidade de ar puxado através do sifão, e a

10 concentração dos ácidos na água, as partes por milhão (ppm) de cada ácido liberado no ar podem ser calculadas.

Conclusão: o nível de ácido n-butírico liberado para dentro do ar a partir da ração tratada de acordo com a invenção é abaixo de 200 ppm, de preferência abaixo de 100 ppm, e especialmente, abaixo de 10 ppm.

15 Inúmeras modificações da presente invenção são possíveis à luz destes ensinamentos. Deve-se entender, portanto, que dentro do âmbito das reivindicações apensadas, a invenção pode ser praticada de forma diferente daquela aqui especificamente descrita.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para inibir o crescimento de mofo, compreendendo:

5 (a) aplicar a uma ração uma quantidade inibidora de crescimento eficaz de uma mistura aquosa que contém propionato de amônio e butirato de amônio, onde a razão de espécies C_4/C_3 na mistura é entre 80:20 e 70:30; 1,5 a 3,0% em peso de um surfactante, opcionalmente 0,1 a 1,0% em peso de terpenos; e

(b) cozer para obter uma ração peletizada.

10 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a ração é selecionada no grupo que consiste em grãos de cereais, farinhas de proteínas vegetais, subprodutos de animais abatidos, silagem, e rações acabadas.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a razão das espécies C_4/C_3 é cerca de 3:1.

15 4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura compreende ainda cerca de 0,5% de terpenos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o pH da mistura é 6,9 a 7,1.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a ração tratada libera menos do que 100 ppm de ácido butírico no ar.

20 7. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a ração tratada libera menos do que 10 ppm de ácido butírico no ar.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura aquosa contém Polissorbato-80 em uma concentração de pelo menos 2,0% em peso.

25 9. Ração peletizada obtida por um processo que compreende:

(a) aplicar a uma ração uma quantidade inibidora de crescimento eficaz de uma mistura aquosa que contém propionato de amônio e butirato de amônio, onde a razão de espécies C_4/C_3 na mistura é entre 80:20 e 70:30; 1,5 a 3,0% em peso de um surfactante, opcionalmente 0,1 a 1,0% em peso de terpenos; e

30

(b) cozer para obter uma ração peletizada.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a ração é

selecionada no grupo que consiste em grãos de cereais, farinhas de proteínas vegetais, subprodutos de animais abatidos, silagem, e rações acabadas.

11. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde a razão das espécies C_4/C_3 é cerca de 3:1.

5 12. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde a mistura compreende ainda cerca de 0,5% de terpenos.

13. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde o pH da mistura é 6,9 a 7,1.

10 14. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde a ração tratada libera menos do que 100 ppm de ácido butírico no ar.

15. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde a ração tratada libera menos do que 10 ppm de ácido butírico no ar.

15 16. Ração peletizada, de acordo com a reivindicação 9, onde a mistura aquosa contém Polissorbato-80 em uma concentração de pelo menos 2,0% em peso.

RESUMO

Patente de Invenção: **"CONTROLE DE MOFO E PREVENÇÃO DE ODOR NA PRODUÇÃO DE RAÇÕES PELETIZADAS"**.

5 A presente invenção refere-se a uma ração e um método para inibir o crescimento de patógenos em rações animais peletizadas, que aumenta a eficiência de processo de peletização, sem introduzir odores ruins na ração, devido ao ácido butírico. Os ingredientes ativos incluem uma mistura de butirato, propionato e surfactantes.