



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

**(21) PI 0807040-7 A2**



(22) Data de Depósito: 24/01/2008  
(43) Data da Publicação: 22/04/2014  
(RPI 2259)

(51) Int.Cl.:  
C05C 9/00

**(54) Título:** MISTURAS DE FERTILIZANTE-POLÍMERO **(57) Resumo:**  
QUE INIBEM A NITRIFICAÇÃO EM SOLOS.

**(30) Prioridade Unionista:** 24/01/2007 US 11/626,702

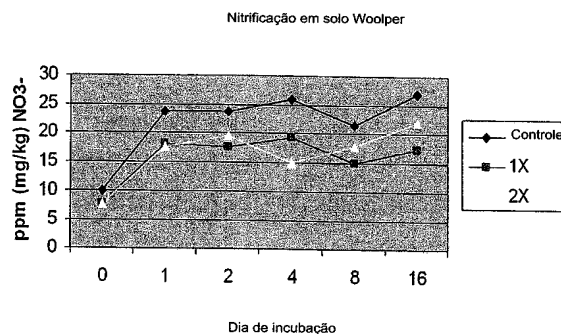
**(73) Titular(es):** John Larry Sanders, Specialty Fertilizer Products,  
LLC

**(72) Inventor(es):** Grigory Mazo, Jacob Mazo, John Larry  
Sanders

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

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2008051926 de  
24/01/2008

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/092012 de  
31/07/2008



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MISTURAS DE FERTILIZANTE-POLÍMERO QUE INIBEM A NITRIFICAÇÃO EM SOLOS**".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 Campo da Invenção

A presente invenção refere-se amplamente às misturas de polímero aquosas de pH baixo, melhoradas contendo polímeros tendo grupos funcionais aniônicos (por exemplo, carboxilato), e o uso de tais misturas em ou com materiais fertilizantes líquidos ou sólidos contendo nitrogênio amoniacal, a fim de reduzir a extensão de nitrificação do nitrogênio amoniacal quando aplicado aos solos. Mais particularmente, a invenção refere-se a tais misturas de polímero, seus complexos ou sais de metal, produtos fertilizantes e métodos, em que os polímeros selecionados ou derivados de polímero são substancialmente dispersíveis em água, copolímeros carboxilados, mais preferivelmente os sais de metal parciais de polímeros maleicos-itacônicos.

Descrição da Técnica Anterior

As plantas foram fertilizadas com nutrientes contendo nitrogênio desde início da agricultura organizada. Entretanto, a incorporação simples de vários ingredientes nitrogenosos no solo é ineficiente e possivelmente prejudicial (por exemplo, o fenômeno bem-conhecido de "fertilizante *bum*"). Plantas em desenvolvimento frequentemente não absorvem uma fração suficientemente grande de nitrogênio fornecido, e nitrogênio aplicado pode ser perdido através de uma variedade de mecanismos tais como volatilização, lixiviação, hidrólise, e nitrificação. O ciclo de nitrogênio geral é bem-conhecido, Bundy, *Soil and Applied Nitrogen, Wisconsin-Madison Extension Pub. n° A2519* (1998). Adicionalmente, uma revisão de tecnologia de fertilização de nitrogênio atual fornece detalhes adicionais, Shaviv, *Intl. Fertilizer Industry Assn. Intl. Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers* (2005).

Quando nitrogênio amoniacal é adicionado ao solo, ele é submetido à nitrificação por meio da qual bactérias de solo incluindo nitrossomonas convertem o amônio em nitrato ( $\text{NO}_3$ ). Desse modo, se nitrogênio amoniacal não for imediatamente absorvido por plantas, ele logo será convertido em

nitrato em solos apropriados e será submetido a privações de lixiviação ou volatilização. O processo de nitrificação é dependente de umidade e temperatura, e também é fortemente afetado por químicas de solo específicas. O problema de nitrificação tem levado a uma variedade de propostas para diminuir ou eliminar a conversão de amônio em nitrato usando-se inibidores de nitrificação.

Uma técnica de fertilização anterior envolve fertilizantes de liberação sustentada em que um revestimento é aplicado às partículas fertilizantes de nitrogênio para impedir ou de outra maneira controlar a transferência de massa de nutrientes no solo. Revestimentos de liberação sustentada não são geralmente solúveis em água e, desse modo, os produtos fertilizantes não são geralmente adequados para uso em fertilizantes líquidos. Além disso, tais revestimentos de liberação sustentada são relativamente caros devido ao custo de materiais e complexidade de esquema de reação necessários para prepará-los.

Outra técnica é um uso de inibidores de urease em produtos fertilizantes contendo nitrogênio, em um esforço de aumentar a captação de fertilizante e minimizar perdas de volatilização. Entretanto, inibidores de urease anteriores são aplicáveis apenas para alguns dos muitos tipos de fertilizantes de nitrogênio, e tendem a ser caros. Além disso, os inibidores são eficazes por apenas alguns dias na redução de perda de nitrogênio, mesmo que o problema persista durante a estação de desenvolvimento inteira; desse modo múltiplas aplicações são frequentemente requeridas. Inibidores são frequentemente submetidos à hidrólise e são submetidos às restrições de temperatura de armazenagem a fim de manter a eficácia. Finalmente, as doses inibidoras devem ser estritamente controladas para reduzir efeitos colaterais de dano à planta, deletérios. Watson, *Int'l. Fertilizer Industry Assn. Int'l. Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers* (2005). Veja também, Rozas e outros, *No-Till Maize Nitrogen Uptake and Yield; Effect of Urease and Inhibitor and Application Time*, *Agronomy Journal* **91** (1999); Bundy, *Managing Urea-Containing Fertilizers*, *Area Fertilizer Dealer Meetings* (2001); e Harris, *Evaluation of Agrotain Urease Inhibitor For Cotton Production in the*

*Southeast, UGA Cotton Research Extension Report (2002).*

A literatura de patente é também repleta de instruções relativas às composições fertilizantes. Por exemplo, a Patente dos Estados Unidos nº 5.024.689 descreve fertilizantes de nitrogênio com inibidores de nitrificação.

5 A Patente dos Estados Unidos nº 5.364.438 descreve formulações fertilizantes contendo água, ureia, nitrato de amônio, um inibidor de urease de triamida fosfórica, e um inibidor de nitrificação. A Patente dos Estados Unidos nº 5.698.003 também descreve inibidores de urease com base em triamida em fertilizantes.

10 A Patente dos Estados Unidos nº 6.515.090 descreve uma série de polímeros aniônicos úteis em fertilizantes para acentuar o desenvolvimento de planta. Esta patente descreve que os polímeros são eficazes para prevenir volatilização de nitrogênio, porém não descreve quaisquer usos ou propriedades de inibição de nitrificação.

15 A despeito desta longa história e técnica anterior abundante, aí existe uma série de problemas não resolvidos centrados em torno da utilização ineficiente de nutrientes de nitrogênio por plantas em desenvolvimento. Estes problemas são particularmente agudos no contexto de reduzir ou eliminar perda de nitrogênio resultante de nitrificação.

## 20 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção supera os problemas resumidos acima e fornece especificamente misturas de polímero aquosas formuladas que podem ser aplicadas diretamente ao solo ou incorporadas em ou com fertilizantes líquidos ou sólidos contendo nitrogênio amoniacal, a fim de inibir o processo de nitrificação dentro do solo e, desse modo, aumentar produções de colheita. As misturas de polímero aquosas líquidas preferidas da invenção têm um pH de até cerca de 2 e preferivelmente até cerca de 1, e contêm complexos ou sais de metal dos polímeros. As misturas de polímero podem ser usadas em níveis relativamente baixos em materiais fertilizantes líquidos, usualmente de cerca de 0,1 a 2% em volume. Uso dos materiais fertilizantes fornece produções substancialmente aumentadas devido à inibição de nitrificação.

25

30

Como usado aqui, "nitrogênio amoniacal" é um termo amplo abrangendo composições fertilizantes contendo nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4$ ) bem como composições fertilizantes e outros compostos que são precursores de nitrogênio amoniacal ou que fazem o nitrogênio amoniacal ser gerado quando os fertilizantes ou compostos passam por várias reações tais como hidrólise. Porém para fornecer um exemplo, os polímeros da invenção podem ser aplicados a ou misturados com ureia ou outros fertilizantes contendo nitrogênio que não têm nenhum nitrogênio amoniacal incluso como tal. Contudo, tais fertilizantes passarão por reações no solo para gerar nitrogênio amoniacal *in situ*. Desse modo, neste exemplo ureia ou outros fertilizantes contendo nitrogênio precursor seriam supostos conter nitrogênio amoniacal.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A única Figura é um gráfico ilustrando a eficácia de polímeros de acordo com a invenção na inibição de nitrificação no solo, como descrito no Exemplo 2.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

##### *Aspectos Gerais da Invenção*

Foi descoberto que certos tipos de polímeros e complexos ou sais de metal dos mesmos, aplicados diretamente ao solo ou como uma parte de composições fertilizantes líquidas ou sólidas contendo nitrogênio amoniacal, previnem perda de nitrogênio e de fato significativamente melhoram a eficiência de utilização de nitrogênio em plantas de colheita, resultando em produções de colheita acentuadas. Geralmente, estes polímeros têm uma alta proporção de grupos funcionais aniônicos (especialmente grupos carboxilato) e exibem dispersibilidades em água significantes, e são mais preferivelmente solúveis em água. Classes preferidas de polímeros úteis incluem copolímeros e polímeros contendo acrílico, itacônico, maleico, sulfonato, e fosfonato, e seus complexos ou sais de metal.

Falando de modo geral, os polímeros da invenção devem ter um peso molecular de cerca de 1500 e acima, e conter pelo menos três e preferivelmente mais unidades de repetição em molécula (geralmente de cerca de 10 a 500). Além disso, os polímeros e seus complexos ou sais de metal, de-

vem ser dispersíveis em água e preferivelmente solúveis em água, isto é, eles devem ser dispersíveis ou solúveis em água pura em um nível de pelo menos cerca de 5% em peso/peso em temperatura ambiente com agitação suave. Estas espécies poliméricas devem transportar grupos funcionais ani-  
5 ônicos suficientes de modo que, sob reação com uma quantidade suficiente de cátion (preferivelmente de carga + 2 ou maior, por exemplo, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Ni), pelo menos cerca de 10% de todas as unidades de repetição por fração de mol sejam reagidas por cátion. As espécies poliméricas devem ser estáveis com respeito ao produto químico normal, pH, e varia-  
10 ções térmicas encontradas em formulações agrícolas típicas e usos de campo. Embora não essencial, é preferido que os polímeros da invenção sejam substancialmente biodegradáveis.

Espécies poliméricas que alcançam estes critérios preferidos tipicamente têm pelo menos cerca de 10% ou mais preferivelmente pelo me-  
15 nos cerca de 25% (em mol) de grupos funcionais aniônicos capazes de reagir com cátions polivalentes, com pelo menos cerca de 50% (em mol) de unidades de repetição contendo pelo menos 1 grupo carboxilato. Estas espécies também são tipicamente capazes de formar soluções estáveis em água pura até pelo menos cerca de 20% em peso/peso de sólidos em temperatura  
20 ambiente, são estáveis em uma faixa de pH de cerca de 1 a 10, e são quimicamente estáveis em armazenagem em temperaturas variando de cerca de -40°C a +70°C.

Muitos se não a maioria dos polímeros aniônicos solúveis em água não alcançam estes critérios preferidos. Polímeros exemplares que  
25 não são adequados incluem sais de alto peso molecular, homopolímeros de ácido poliacrílico, copolímeros de anidrido maleico de estireno com níveis de estireno acima de cerca de 60% em mol, copolímeros maleicos de olefina com níveis de olefina de cerca de 50% em mol, a maioria dos polímeros derivados de celulose, poliéteres, alcóxilatos, álcoois polivinílicos, e polímeros  
30 de esqueleto de amida.

Para resumir, os polímeros preferidos da invenção têm as seguintes características:

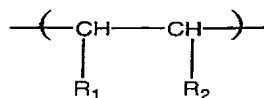
- 5
- Dispersíveis e mais preferivelmente totalmente solúveis em água.
  - Têm um número significativo de grupos funcionais aniônicos, isto é, pelo menos 10% (mais preferivelmente pelo menos 25%) de grupos aniônicos por fração de mol capazes de reagir com cátions de metal multivalentes.
  - Os grupos aniônicos do polímero realmente reagem com cátions mono- ou multivalentes no solo, ao mesmo tempo que permanecendo dispersíveis ou solúveis em água.
- 10
- O polímero é estável termica e quimicamente para uso conveniente.

### Fertilizantes e Polímeros Preferidos

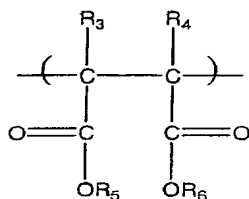
Em um aspecto preferido da invenção, misturas de polímero aquosas de pH baixo são fornecidas as quais encontram utilidade particular em composições fertilizantes líquidas incluindo fertilizantes contendo nitrogênio amoniacal com fertilizantes de fosfato opcionais. Falando de modo amplo, as misturas de polímero da invenção têm um pH de até cerca de 2 (mais preferivelmente até cerca de 1), e contêm de cerca de 10 a 85% em peso de sólidos. Os polímeros compreendem subunidades poliméricas recorrentes cada qual preparada de pelo menos duas porções diferentes individual e respectivamente tomadas do grupo consistindo em porções A, B, e C, ou porções C recorrentes, e porções C que não são diferentes (por exemplo, polímero de ácido poli-itacônico), em que a porção A é da fórmula geral

15

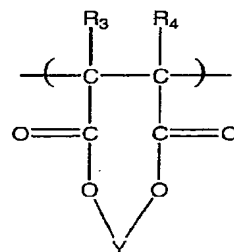
20



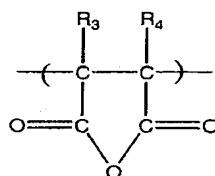
25 a porção B é da fórmula geral



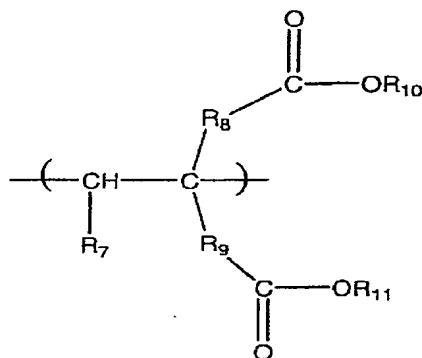
ou



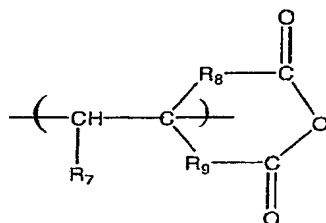
ou



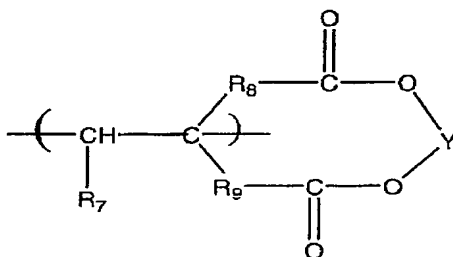
e a porção C é da fórmula geral



ou



ou



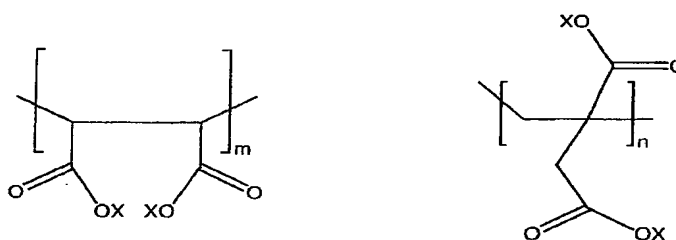
- em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_7$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, OH, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica, grupos éster com base em  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia  $C_1$ - $C_{30}$  linear, ramificada e cíclica (formiato ( $C_0$ ), acetato ( $C_1$ ), propionato ( $C_2$ ), butirato ( $C_3$ ), etc. até  $C_{30}$ ), grupos  $R^1\text{CO}_2$ , e grupos  $\text{OR}^1$ , em que  $R^1$  é selecionado do grupo consistindo em grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_3$  e  $R_4$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alqui-
- 5



la de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, os metais de álcali,  $NH_4$  e os grupos  $C_1$ - $C_4$  alquil amônio, Y é selecionado do grupo consistindo em Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, e Ca;  $R_8$  e  $R_9$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em nada,  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ , e  $C_3H_6$ .

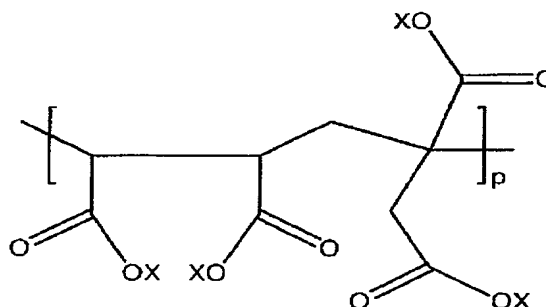
Em outras formas preferidas, pelo menos um de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  é OH onde as subunidades poliméricas são preparadas de porções A e B, pelo menos um dos  $R_3$ ,  $R_2$  e  $R_7$  é OH onde as subunidades poliméricas são preparadas de porções A e C, e pelo menos um dos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , e  $R_7$  é OH onde as subunidades poliméricas são preparadas de porções A, B e C.

Os polímeros mais preferidos da invenção são produtos de reação dos seguintes monômeros itacônico e ácido maleico:



onde X é individual e respectivamente tomado do grupo consistindo em cátions, preferivelmente hidrogênio, o metal de álcali, e metais alcalino-terrosos, e mais preferivelmente H,  $NH_4$ , Na, K, Ca, Mg, e misturas dos mesmos, e as faixas de relação m:n de cerca de 99:1 a cerca de 1:99.

Este produto de reação tem a fórmula geral:



onde X é como definido acima e p de cerca de 10 a 500.

Em muitos casos, é preferido reagir o polímero com um metal selecionado do grupo consistindo nos metais alcalino-terrosos e de álcali

para formar sais ou complexos dos mesmos, com o metal mais preferido sendo cálcio.

As misturas de polímero aquosas da invenção podem ser diretamente aplicadas ao solo para inibir nitrificação. Mais preferivelmente, entretanto, estes polímeros aquosos de pH baixo são misturados com um fertilizante contendo nitrogênio amoniacal para formar um material fertilizante líquido ou sólido que é aplicado aos solos submetidos à nitrificação, e tipicamente nas regiões adjacentes às plantas em desenvolvimento ou sementes plantadas pré-emergentes. A este respeito, foi descoberto que as misturas de polímero aquosas devem ser usadas com tais fertilizantes líquidos em níveis relativamente baixos de até cerca de 2% em volume (por exemplo, 0,01-2%), com base no volume total do material fertilizante tomado como 100% em volume. Surpreendentemente, resultados de inibição de nitrificação ainda melhores foram encontrados em níveis de polímero inferiores, na ordem de cerca de 0,2 a 0,7% em volume, mais preferivelmente cerca de 0,5% em volume.

Uma ampla variedade de fertilizantes contendo nitrogênio amoniacal pode ser usada com as misturas de polímero de pH baixo da invenção. Exemplos representativos incluem fosfato de monoamônio (MAP), fosfato de diamônio (DAP), qualquer um dos fertilizantes N-P-K bem conhecidos, amônia (anidra ou aquosa), nitrato de amônio, sulfato de amônio, ureia, tiosulfato de amônio, e os fosfatos de amônio. Da mesma maneira, um grande número de fertilizantes de fosfato pode ser usado, tais como os fosfatos de amônio, fosfatos de cálcio (fosfatos normais e superfosfatos), ácido fosfórico, ácido superfosfórico, escória básica, fosfato de rocha, fosfato coloidal, e fosfato de osso.

Outros ingredientes fertilizantes típicos podem também ser usados nos materiais fertilizantes da invenção tais como micronutrientes (Zn, Mn, Cu, Fe) e os óxidos, sulfatos, cloretos, e quelatos de tais micronutrientes.

Na preparação dos materiais fertilizantes líquidos da invenção, o(s) material(is) fertilizante(s) contendo nitrogênio amoniacal são suspensos

em água e a(s) mistura(s) de polímero aquoso são adicionadas a eles com misturação. Nenhum regime de misturação particular ou condições de temperatura são requeridos. Surpreendentemente, foi descoberto que estes materiais fertilizantes líquidos são bastante estáveis e resistem à deposição ou precipitação de sólidos durante períodos de armazenagem estendidos de pelo menos cerca de duas semanas. No caso de sólidos, os polímeros são diretamente aplicados ao fertilizante sólido.

Embora não desejável ser ligado por qualquer teoria ou mecanismo de operação, acredita-se que os polímeros da invenção interfiram com ou rompam processos de nitrificação de solo normais por inibição da ação de uma ou mais das metaloenzimas responsáveis por nitrificação de solo, tais como mono-oxigenase de amônia. Entretanto, tal atividade da enzima é rompida ou inibida nos microambientes onde os polímeros ou misturas fertilizantes da invenção estão presentes. Desse modo, processos de solo normais permanecem em locais fora de tais microambientes.

O único material polimérico mais preferido para uso na invenção é uma mistura aquosa contendo copolímero maleico-itacônico tendo um peso molecular de cerca de 3000, reagido com cálcio para formar um sal parcial a fim de ter um pH de cerca de 1. Um tal sal de polímero pode ser preparado de acordo com as instruções da Patente dos Estados Unidos nº 6.515.090, e é misturado em um meio aquoso em um conteúdo sólido de cerca de 40% em peso.

### Exemplos

Os seguintes exemplos mencionam as vantagens da presente invenção na inibição de nitrificação de solo. Deve ser entendido, entretanto, que estes exemplos são fornecidos por meio de ilustração e nada a esse respeito deve ser tomado como uma limitação do escopo total da invenção.

### Exemplo 1

Neste exemplo, uma série de soluções UAN foi preparada, incluindo o polímero maleico-itacônico preferido da invenção. Especificamente, cada solução UAN de partida continha 1/3 em peso de ureia, 1/3 em peso de nitrato de amônio, e 1/3 em peso de água. Quantidades individuais da solu-

- ção UAN foram em seguida suplementadas com 0,5% em volume ou 1% em volume de polímero, em que o material polímero tinha um pH inicial de 1, 2 ou 3,5, como mencionado na Tabela 1 abaixo. As respectivas soluções UAN suplementadas por polímero, bem como duas soluções UAN sem nenhum polímero, de controle, foram diluídas para ½ de solução de polímero UAN ou controle sem nenhum polímero em volume, ½ de água em volume.

- As soluções diluídas foram em seguida vaporizadas três ou quatro vezes (18 de abril) sobre lotes replicados de tamanho idêntico de solo argiloso de assoreamento Pembroke em Princeton, KY previamente plantada (10 de abril) com Pioneer 33P70 com semente em 27.500 sementes/acre. Isto resultou em níveis de nitrogênio derivados das soluções UAN diluídas de 34 kg/acre (75 lbs/acre) nos lotes vaporizados três vezes e 45,35 kg/acre (100 lbs/acre) nos lotes vaporizados quatro vezes. Os lotes de solo foram previamente (12 de abril) fertilizados pré-planta com 0-40,82-40,82 kg/acre (0-90-90 lbs/acre) de fertilizante NPK. Este solo foi caracterizado por testes de solo (Mehlich 3) com P em 20,86 kg/acre 46 lbs/acre), K em 124,28 kg/acre (274 lbs/acre), e um pH do solo de 6,5. Os lotes experimentaram chuva de 0,20, 1,37 e 4,11 centímetros (0,08, 0,54 e 1,62 polegada) nos três dias sucessivos após as soluções serem aplicadas (19-21 de abril). No fim da estação de desenvolvimento (26 de setembro), o milho foi colhido à mão e as produções foram medidas.

Os resultados destes testes são resumidos abaixo.

Tabela 1

Solução Nº.	Polímero adicionado (pH/Conc.)	Produção do lote 1 (bu/Acre)	Produção do lote 1 (bu/Acre)	Produção do lote 3 (bu/Acre)	Produção do lote 4 (bu/Acre)	Produção média (bu/Acre)
1	1/0,5%	137,7	120,6	111,4	129,4	124,8
2	2/0,5%	124,2	112,9	110,5	116,7	117,2
3	3,5/0,5%	129,3	110,4	108,2	120,9	117,2
4	1/1%	139,4	120,6	108,2	109,1	119,3
5	2/1%	131,8	84,1	97,0	108,3	105,3
6	3,5/1%	125,1	111,2	101,3	104,4	110,5
Controle 1	---	127,6	95,1	101,3	110,0	108,5
Controle 2	---	142,8	112,1	123,3	133,7	128,0

Os dados acima demonstram que as soluções de teste suplementadas por polímero produziram realces de produção estatisticamente significantes, quando comparadas com o controle sem nenhum polímero. Estes ganhos de produção foram atribuídos ao controle de nitrificação no solo, e não à volatilização de amônia, por causa da chuva excessiva imediatamente após a aplicação das soluções. É especialmente surpreendente que as melhores produções foram obtidas em níveis de pH inferiores, especialmente pH 1.

Além disso, a taxa de concentração inferior de 0,5% forneceu geralmente produções superiores, quando comparada com a concentração de 1% maior. Finalmente, uma comparação do teste de Controle 2 versus Solução 1 demonstra que a presença do polímero foi equivalente à adição de cerca de 9 kg/acre (20 lbs/acre) de nitrogênio de UAN.

#### Exemplo 2

Neste teste, a extensão de nitrificação dentro de um solo submetido à nitrificação substancial (solo *Woolper*) foi medida em um contexto de laboratório. Especificamente, dois produtos fertilizantes diferentes foram preparados usando sulfato de amônio de grau de laboratório e 0,25% em peso e 0,5% em peso do sal parcial de cálcio preferido de polímero maleico-itaconico da invenção (pH 1), com base no peso total do fertilizante e polímero tomado como 100% em peso. Estes dois produtos fertilizantes, e um controle preparado de apenas sulfato de amônio foram misturados em quantidades idênticas do solo de teste, nos mesmos níveis de adição. Por conseguinte, a quantidade de nitrato dentro de cada amostra de solo foi medida durante um período de 16 dias.

A Figura ilustra os resultados deste teste. Será observado que o material de controle exibiu altos níveis de nitrificação, enquanto os dois fertilizantes suplementados por polímero tiveram reduções estatisticamente significantes em nitrificação. Inesperadamente, o fertilizante suplementado por polímero a 0,25% produziu inibição de nitrificação estritamente similar e em alguns casos superior, quando comparado com o produto a 0,5% maior.

#### Exemplo 3

Este exemplo é similar aos testes de produção do Exemplo 1, e envolve aplicação de soluções suplementadas por polímero UAN aos lotes plantados com milho, de tamanho idêntico em Courtland, KS. O solo foi argila de assoreamento Crete, pH 7,1, Bray P-I 18 ppm, conteúdo de matéria orgânica K 220 ppm permutável de 2,5%. Especificamente, os lotes foram plantados em fileiras de 76,2 cm (30 polegadas) (20 de abril) em resíduo de soja com Semente de Milho Pioneer 33B51, e um fertilizante 10-34-0 NPK iniciador foi aplicado no momento da plantação (10 gal/acre). Seis lotes replicados foram usados para cada solução de teste. Logo após plantação, os lotes foram vaporizados por difusão sem incorporação com uma série de soluções de polímero UAN tendo quantidades variantes de polímero em vários níveis de pH de polímero, para obter um N de 72,57 kg/acre (160 lbs/acre) N derivado das soluções. Os lotes foram irrigados por sulco como requerido durante a estação de desenvolvimento e o milho foi colhido (1 de outubro) e as produções foram calculadas e tiveram a média calculada. A seguinte Tabela 2 resume estes testes.

Tabela 2

Solução Nº	Polímero adicionado(ph/Conc.)	Produção média (bu/Acre)
1	1/0,5%	220,9
2	1/1%	215,9
3	2/0,5%	203,5
4	2/1%	213,1
5	3,5/0,5%	208,1
6	3,5/1%	217,7

A irrigação dos lotes de teste essencialmente preveniu qualquer perda de nitrogênio devido à volatilização de amônia. Consequentemente, os aumentos de produção foram atribuíveis ao controle de nitrificação dentro do solo de teste. Estes dados também confirmam a descoberta de que produções acentuadas são obtidas em níveis de pH inferiores e em concentrações de polímero inferiores.

Exemplo 4

Fertilizante líquido 10-34-0 comercial foi formulado com uma mistura aquosa contendo um sal de cálcio parcial de copolímero maleico-itacônico em pH 1,5. A mistura fertilizante continha 95% em v/v de 10-34-0 e

5% em v/v de uma mistura sólida a 40% em peso/peso do copolímero, e foi feita por mistura simples de dois líquidos. A mistura fertilizante não exibiu qualquer precipitação observável sob mistura. A mistura fertilizante foi em seguida submetida a um envelhecimento simulado e teste de estresse por aquecimento aquecendo-a para 40°C e mantendo esta temperatura durante diversos dias, seguido por resfriamento até a temperatura ambiente. Novamente, nenhum precipitado observável foi observado durante aquecimento ou depois disso.

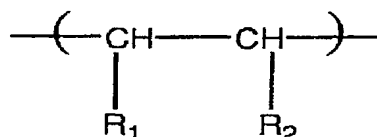
Este teste representa uma quantidade em excesso significativa de íon de cálcio quando comparado com usos típicos, a fim de ilustrar as características de estabilidade incomuns da mistura fertilizante. É bem-conhecido na técnica que a adição de compostos de cálcio solúveis aos fertilizantes de polifosfato contendo nitrogênio líquido tal como 10-34-0 resulta em precipitação rápida de vários fosfatos de cálcio. Portanto, a capacidade do copolímero de manter o fertilizante em dispersão sem precipitação significativa é um avanço decidido na técnica.

Todas as referências citadas acima são expressamente incorporadas por referência aqui.

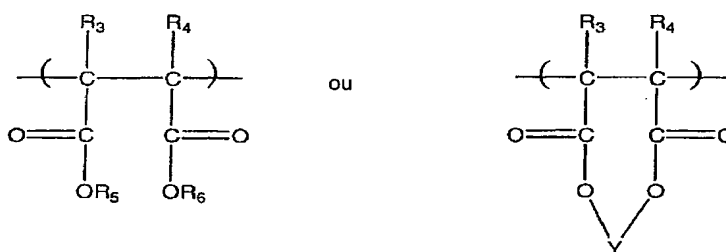


## REIVINDICAÇÕES

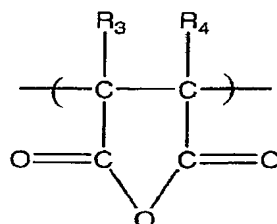
1. Material fertilizante líquido aquoso compreendendo um fertilizante contendo nitrogênio amoniacal e uma mistura de polímero aquosa tendo um pH anterior à incorporação com o referido fertilizante de até cerca de 2, a referida mistura de polímero incluindo um polímero compreendendo subunidades poliméricas recorrentes cada qual preparada de pelo menos duas porções diferentes individual e respectivamente tomadas do grupo consistindo em porções A, B, e C, ou porções C recorrentes, e porções C que não são diferentes, em que a porção A é da fórmula geral



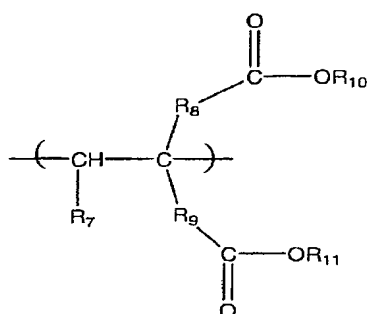
- 10 a porção B é da fórmula geral



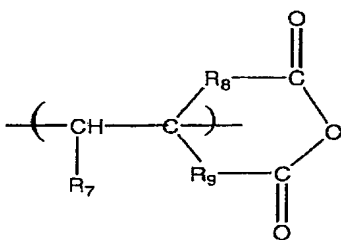
ou



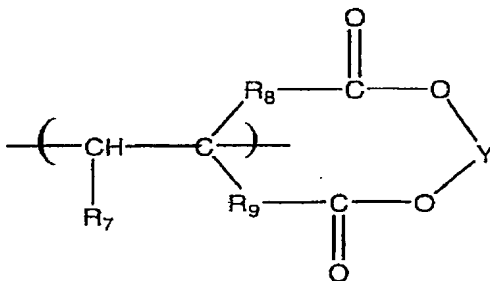
e a porção C é da fórmula geral



ou



ou



em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_7$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, OH, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica, grupos éster com base em  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear  $C_1$ - $C_{30}$ , ramificada e cíclica (formiato ( $C_0$ ), acetato ( $C_1$ ), propionato ( $C_2$ ), butirato ( $C_3$ ), etc. até  $C_{30}$ ), grupos  $R^1CO_2$ , e grupos  $OR^1$ , em que  $R^1$  é selecionado do grupo consistindo em grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_3$  e  $R_4$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, os metais de álcali,  $NH_4$  e os grupos  $C_1$ - $C_4$  alquil amônio, Y é selecionado do grupo consistindo em Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, e Ca;  $R_8$  e  $R_9$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em nada,  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ , e  $C_3H_6$ .

2. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 1, o referido pH sendo de até cerca de 1.

3. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 1, o referido polímero sendo misturado com o referido fertilizante em um nível de cerca de 0,01 a 2% em volume, com base no volume total do material fertilizante tomado como 100% em volume.

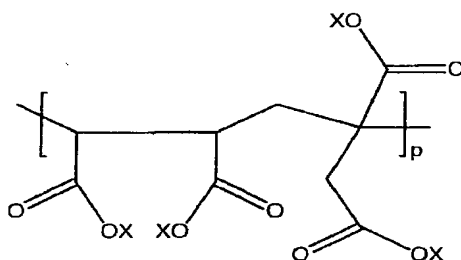
4. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 3, o referi-

do nível sendo de cerca de 0,5% em volume.

5. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 1, pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e B, pelo menos um dos referidos

- 5  $R_3$ ,  $R_2$  e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e C, e pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A, B e C.

6. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 1, o referido polímero tendo a fórmula generalizada



onde X é um cátion e p varia de cerca de 10 a 500.

7. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 6, em que pelo menos alguns dos referidos substituintes de X são cátions de metal, e alguns são H.

- 15 8. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 7, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo selecionados do grupo consistindo nos metais alcalino-terrosos e de álcali.

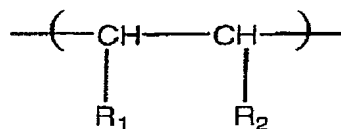
9. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 8, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo cálcio.

- 20 10. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 8, o referido polímero sendo um sal ou complexo.

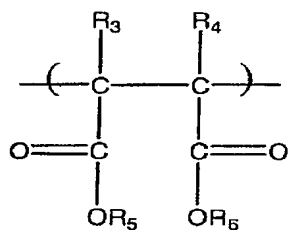
11. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 1, também incluindo uma quantidade de um fertilizante de fosfato.

- 25 12. Mistura de polímero aquosa tendo um pH de até cerca de 2, a referida mistura de polímero incluindo um polímero compreendendo subunidades poliméricas recorrentes cada qual preparada de pelo menos duas porções diferentes individual e respectivamente tomadas do grupo consistin-

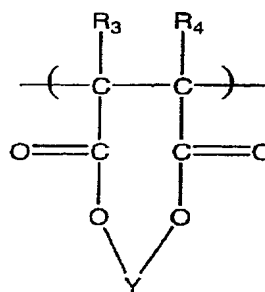
do em porções A, B, e C, ou porções C recorrentes, e porções C que não são diferentes, em que a porção A é da fórmula geral



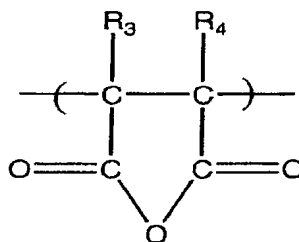
a porção B é da fórmula geral



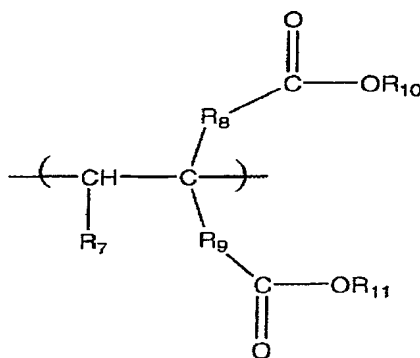
ou



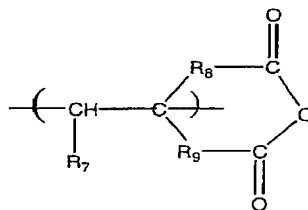
ou



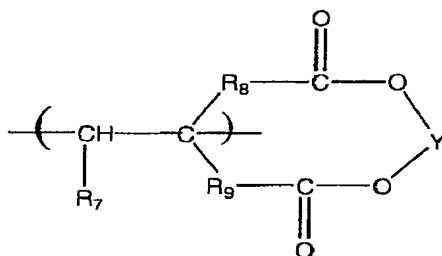
e a porção C é da fórmula geral



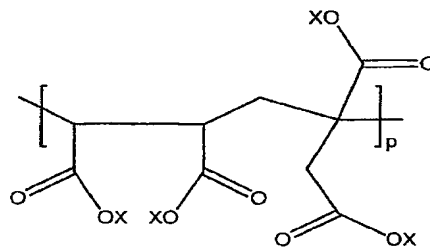
ou



ou



- em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_7$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, OH, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica, grupos éster com base em  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear  $C_1$ - $C_{30}$ , ramificada e cíclica (formiato ( $C_0$ ), acetato ( $C_1$ ), propionato ( $C_2$ ), butirato ( $C_3$ ), etc. até  $C_{30}$ ), grupos  $R^1CO_2$ , e grupos  $OR'$ , em que  $R'$  é selecionado do grupo consistindo em grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_3$  e  $R_4$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, os metais de álcali,  $NH_4$  e os grupos  $C_1$ - $C_4$  alquil amônio,  $Y$  é selecionado do grupo consistindo em Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, e Ca;  $R_8$  e  $R_9$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em nada,  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ , e  $C_3H_6$ .
13. Mistura de polímero de acordo com a reivindicação 12, o referido pH sendo de até cerca de 1.
14. Mistura de polímero de acordo com a reivindicação 12, pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e B, pelo menos um dos referidos  $R_3$ ,  $R_2$  e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e C, e pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A, B e C.
15. Mistura de polímero de acordo com a reivindicação 12, o referido polímero tendo a fórmula generalizada



em que X é um cátion e p varia de cerca de 10 a 500.

16. Material fertilizante como definido na reivindicação 15, em que pelo menos alguns dos referidos substituintes de X são cátions de metal, e alguns são H.

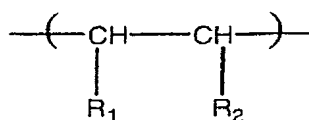
5 17. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 16, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo selecionados do grupo consistindo nos metais alcalino-terrosos e de álcali.

18. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 17, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo cálcio.

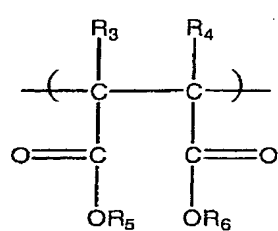
10 19. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 17, o referido polímero sendo um sal ou complexo.

20. Método de inibir nitrificação dentro do solo compreendendo as etapas de aplicar ao referido solo um material fertilizante líquido aquoso como definido na reivindicação 1.

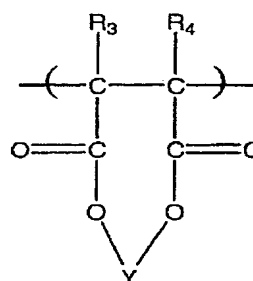
15 21. Material fertilizante líquido aquoso compreendendo um fertilizante contendo nitrogênio amoniacal e um polímero presente na referida mistura em um nível de até cerca de 2% em volume com base no volume total do material fertilizante líquido tomado como 100% em peso, o referido polímero compreendendo subunidades poliméricas recorrentes cada qual preparada de pelo menos duas porções diferentes individual e respectivamente tomadas do grupo consistindo em porções A, B, e C, ou porções C recorrentes, e porções C que não são diferentes, em que a porção A é da fórmula geral



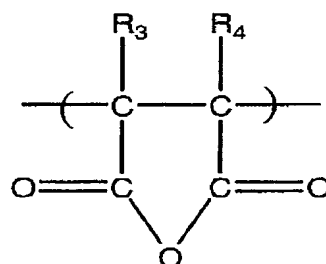
a porção B é da fórmula geral



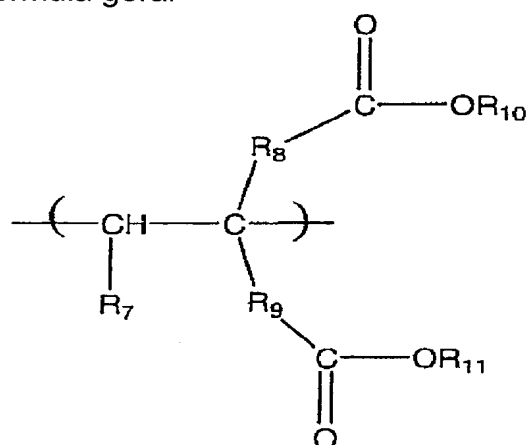
ou



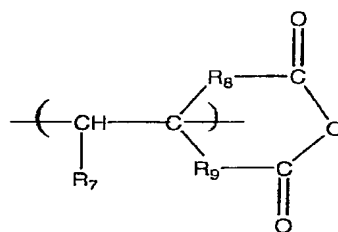
ou



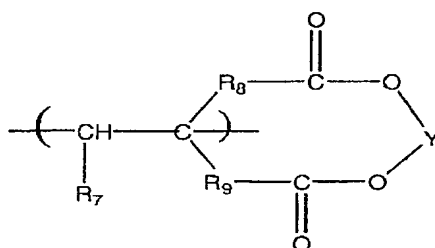
e a porção C é da fórmula geral



ou



ou

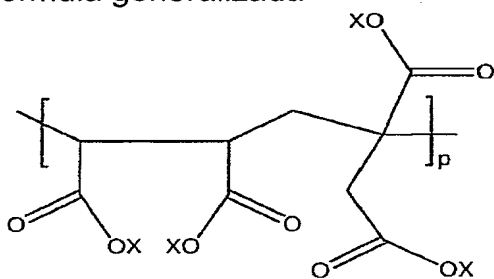


em que  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_7$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, OH, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica, grupos éster com base em  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia  $C_1$ - $C_{30}$  linear, ramificada e cíclica (formiato ( $C_0$ ), acetato ( $C_1$ ), propionato ( $C_2$ ), butirato ( $C_3$ ), etc. até  $C_{30}$ ), grupos  $R^1CO_2$ , e grupos  $OR'$ , em que  $R'$  é selecionado do grupo consistindo em grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_3$  e  $R_4$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, grupos  $C_1$ - $C_{30}$  arila ou alquila de cadeia linear, ramificada e cíclica;  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{10}$  e  $R_{11}$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em H, os metais de álcali,  $NH_4$  e os grupos  $C_1$ - $C_4$  alquil amônio, Y é selecionado do grupo consistindo em Fe, Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mo, V, Cr, Si, B, e Ca;  $R_8$  e  $R_9$  são individual e respectivamente selecionados do grupo consistindo em nada,  $CH_2$ ,  $C_2H_4$ , e  $C_3H_6$ .

22. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 21, o referido nível sendo cerca de 0,5% em volume.

23. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 21, pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e B, pelo menos um dos referidos  $R_3$ ,  $R_2$  e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A e C, e pelo menos um dos referidos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , e  $R_7$  é OH onde as referidas subunidades poliméricas são preparadas de porções A, B e C.

24. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 21, o referido polímero tendo a fórmula generalizada



em que X é um cátion e p varia de cerca de 10-500.

25. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 24, em



que pelo menos alguns dos referidos substituintes de X são cátions de metal, e alguns são H.

26. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 25, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo selecionados do grupo consistindo nos metais alcalino-terrosos e de álcali.

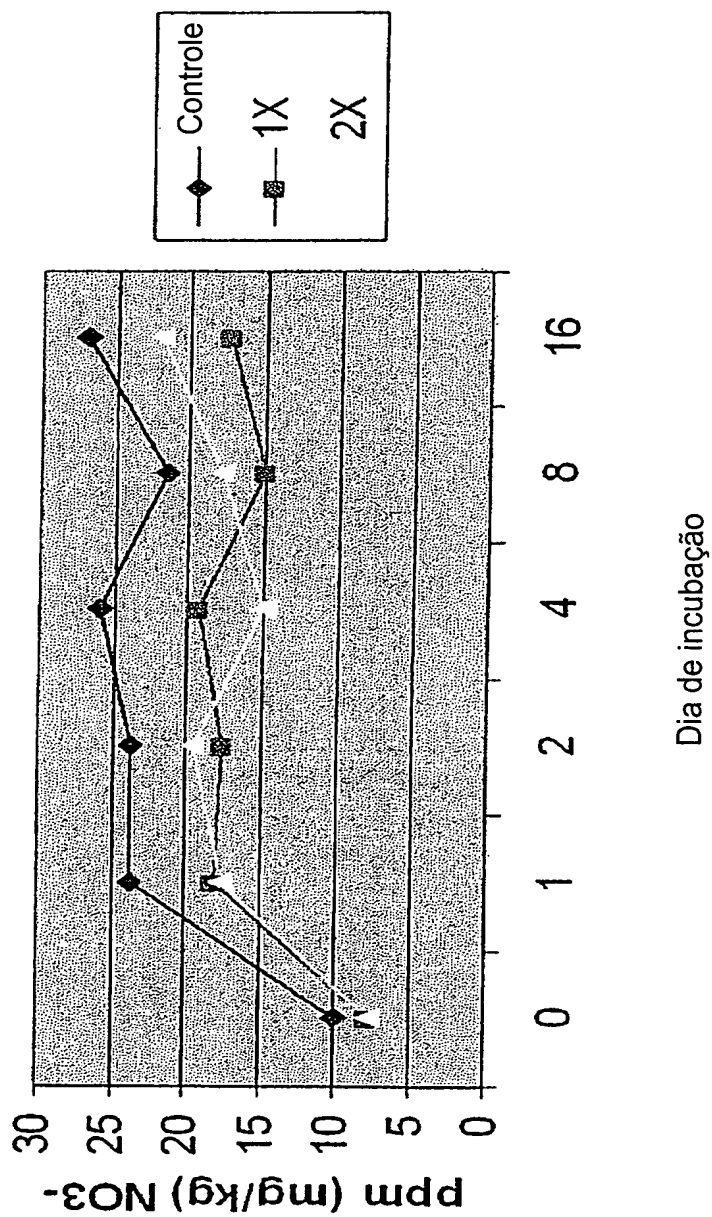
27. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 26, pelo menos alguns dos referidos substituintes de X sendo cálcio.

28. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 26, o referido polímero sendo um sal ou complexo.

29. Material fertilizante de acordo com a reivindicação 21 , também incluindo uma quantidade de um fertilizante de fosfato.

30. Método de inibir nitrificação dentro do solo compreendendo as etapas de aplicar ao referido solo um material fertilizante líquido aquoso como definido na reivindicação 21.

## Nitrificação em solo Woolper



## RESUMO

Patente de Invenção: **"MISTURAS DE FERTILIZANTE-POLÍMERO QUE INIBEM A NITRIFICAÇÃO EM SOLOS"**.

A presente invenção refere-se a misturas de polímero aquosas de pH baixo, melhoradas as quais podem ser aplicadas diretamente aos solos ou incorporadas em fertilizantes contendo nitrogênio amoniacal para inibir nitrificação em solos, desse modo acentuando captação de planta de amônio e produções. Os polímeros são vantajosamente usados como complexos ou sais de metal (por exemplo, Ca) em níveis de pH de até cerca de 2. Os polímeros têm grupos funcionais aniônicos e são altamente dispersíveis em água.