



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

(11) PI 0600954-9 B1

(22) Data do Depósito: 13/03/2006

(45) Data de Concessão: 22/11/2016



(54) Título: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE SUPLEMENTOS MINERAIS PARA APLICAÇÃO NAS ÁREAS AGRÍCOLA E VETERINÁRIA E SUPLEMENTO MINERAL

(51) Int.Cl.: C05F 11/00

(73) Titular(es): NPA - NÚCLEO DE PESQUISAS APLICADAS LTDA

(72) Inventor(es): NELSON HENRIQUES FERNANDES FILHO, Brasileira. CGC/CPF: 15413347871, RICARDO DA SILVA SERCHELI. CGC/CPF: 16865013824

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE SUPLEMENTOS MINERAIS PARA APLICAÇÃO NAS ÁREAS AGRÍCOLA E VETERINÁRIA E SUPLEMENTO MINERAL

CAMPO DA TÉCNICA

[0001] A presente invenção descreve um novo processo para a fabricação de suplementos minerais, preparados por meio da reação entre hidrolisados proteicos e fontes minerais. Adicionalmente, a presente invenção refere-se ao uso de tais produtos como corretores para deficiências minerais em plantas ou como suplementos minerais para animais.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] A suplementação mineral em organismos é fundamental para o bom desenvolvimento das espécies, pois dificilmente os níveis adequados de minerais essenciais são atingidos apenas pela ingestão de alimentos, no caso de animais, ou da absorção de nutrientes, no caso de plantas. Um mineral é considerado essencial se (i) a concentração do mineral não varia para vários indivíduos da mesma espécie; (ii) sua retirada do organismo resulta em anormalidades fisiológicas e estruturais reprodutíveis; (iii) a adição do material previne ou reduz a anormalidade causada pela deficiência do mesmo; (iv) as anormalidade induzidas por deficiência são acompanhadas por mudanças bioquímicas específicas; e (v) estas mudanças bioquímicas podem ser prevenidas ou eliminadas pela adição do mineral. As três principais funções dos minerais são: atuar diretamente ou indiretamente no fornecimento de energia, auxiliar no crescimento e manutenção dos tecidos dos organismos e regular processos metabólicos.

[0003] Os animais obtêm os minerais essenciais a partir de duas fontes: (1) ingestão de alimentos e água e (2) suplementação dos alimentos e água, que é mais amplamente utilizada. As deficiências minerais são causadas por (i) quantidades insuficientes de determinados minerais nos alimentos, (ii) deficiência no organismo de outro mineral ou nutriente, tais como vitaminas, aminoácidos e lipídios, que reduzem a absorção, (iii) qualquer condição que aumente a velocidade de passagem dos minerais pelo intestino, como diarreia e (v) a presença de um metabólito antagonista que aumenta as exigências de determinados minerais. Por essas razões, a suplementação deve ser preferencialmente feita com suplementos minerais que sejam mais biodisponíveis e que causem menos efeitos colaterais no organismo dos animais.

[0004] Em plantas, as concentrações dos minerais dependem de vários fatores, tais como a espécie da planta, estação climática, abundância do elemento no solo e tipo de solo. As plantas absorvem treze dos dezesseis elementos essenciais necessários para seu desenvolvimento a partir do solo, que é uma mistura heterogênea de material orgânico, terra, água e gases dissolvidos. Os nutrientes são absorvidos pelas raízes das plantas por processos de convecção ou difusão, que são resultado de movimentos dos nutrientes causados pelo processo de transpiração das plantas e por processos espontâneos causados por diferença de potencial, respectivamente. As plantas produzem sintomas característicos como resposta à deficiência de minerais. Tais sintomas podem aparecer nas folhas, caules e raízes e normalmente são resultado da

combinação de deficiências de mais de um nutriente. Para que sejam atingidos bons rendimentos em culturas de plantas, a nutrição das plantas tem que compreender a administração dos principais nutrientes, tais como N, P, K e de micronutrientes tais como S, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, B e Mo. Embora as plantas necessitem de quantidades muito pequenas, esses componentes são responsáveis fundamentais pelo crescimento e produção das plantas. Devido às condições desfavoráveis do solo tais como pH e conteúdo de matéria orgânica, a disponibilidade desses nutrientes pode ser bem reduzida. Particularmente, ferro, zinco e cobre são relativamente indisponíveis na maioria dos solos quando administrados na forma de sais metálicos. A baixa estabilidade dessa classe de compostos faz com sofram reações indesejadas para a formação de óxidos e hidróxidos, que tem como característica comum a baixa solubilidade e disponibilidade para as plantas. Para prevenir esses problemas, os minerais são coordenados com ligantes orgânicos e passam a ser classificados como quelatos, proteínatos ou complexos metálicos.

[0005] Dessa forma, essa é a estratégia mais eficiente para administrar esses nutrientes em plantas. Atualmente, a forma mais eficiente de aumentar a biodisponibilidade de um determinado mineral é através da formação de quelatos, proteínatos ou complexos metálicos com os minerais de interesse. Nessa invenção, os suplementos minerais conhecidos como quelatos, proteínatos e complexos metálicos serão discriminados daqui em diante apenas como quelatos para facilitar o entendimento do texto. Entretanto, quando for

necessário, os termos proteinato e complexo metálico serão oportunamente aplicados. Os proteínatos são produtos resultantes de reações entre um sal metálico com pequenos peptídeos e proteína hidrolisada enquanto complexos metálicos são produtos resultantes da complexação de um sal metálico com aminoácidos. Os quelatos são formados como resultado da coordenação de um metal com estes ligantes para a formação de estruturas cíclicas, formadas pela atração entre a carga positiva dos cátions metálicos e um ou mais sítios eletronegativos presentes nos ligantes, por interações covalentes e iônicas. A força do ligante que se liga ao cátion afeta a disponibilidade do mineral para as plantas. Ligantes fracos não protegem o mineral contra hidrólise, especialmente em solos de pH elevado. Por outro lado, ligantes sintéticos, tais como EDTA (ácido tetra-acético de etilenodiamina), HEDTA (ácido triacético de N-(2-hidróxi-etil)-etilenodiamina), DTPA (ácido penta-acético de dietilenotriamina) e EDDHA (ácido acético de N,N'-bis-(o-hidróxifenil) de etilenodiamina) se ligam fortemente ao cátion, não permitindo que o mineral seja absorvido e suas aplicações são normalmente realizadas no solo. Processos para a fabricação de quelatos de ligantes sintéticos como EDTA, HEEDTA, DTPA e APCA podem ser encontrados em GB 803,052, GB 1,506,590 e EP 0,173,069. Todos esses compostos apresentam como característica comum a baixa disponibilidade do mineral, que é ainda mais reduzida quando sua aplicação é foliar.

[0006] Para que a disponibilidade do nutriente seja adequada, o ligante dos cátions deve apresentar uma força de

ligação intermediária e não mostrar fitotoxicidade. Existem vários tipos de ligantes que podem ser usados para a formação desses compostos, destacando-se aminoácidos e as proteínas hidrolisadas, que são formadas por aminoácidos livres e pequenos peptídeos. Os quelatos são amplamente usados na correção de deficiências nutricionais em plantas, pois (i) protegem o metal, prevenindo reações indesejadas no solo, mantendo o nutriente disponível para ser absorvido, (ii) aminoácidos e proteínas hidrolisadas promovem um aumento da absorção dos minerais em plantas e (iii) quelatos de aminoácidos e proteínas são 100% ingredientes, pois os aminoácidos também são nutrientes utilizados em diversas rotas metabólicas das plantas. Os quelatos de aminoácidos para aplicação foliar podem ser obtidos a partir de glicina (CN 1,201,024), proteína de levedura (CN 1,312,238), mas são preferencialmente obtidos a partir de proteína vegetal e, mais preferencialmente, a partir de proteína de soja hidrolisada, como descrito nos documentos US 2005/0235718 A1 e CN 1,069,257. Outros processos para a fabricação de fertilizantes foliares formados por quelatos de minerais com aminoácidos utilizam sobras de proteína animal como material de partida e são descritos na forma das patentes CN 1,621,393, CN 1,566,036, CN 1,371,889, CN 1,371,888, CN 1,371,887, CN 1,295,054, CN 1,110,265, JP 2002173388 e US 4,216,144.

[0007] Apesar das grandes vantagens obtidas com a administração dos quelatos na nutrição animal e como fertilizantes foliares, seu custo é muito mais elevado que seus análogos inorgânicos, tornando seu uso muito mais

restrito que a demanda existente. Uma das razões dos altos preços inerentes dessa classe de produtos é a fonte dos materiais de partida utilizados em sua fabricação. Apesar da proteína de soja fornecer produtos que têm as especificações desejadas para suplementos minerais, o custo de fabricação do produto restringe seu uso, devido ao alto preço desse insumo. Como alternativa, a proteína vegetal pode ser misturada com outras fontes de proteína, como descrito nos documentos acima, mas os procedimentos são normalmente laboriosos, custosos e os resultados são dificilmente reproduzíveis. Além disso, em muitos casos existe a necessidade da eliminação ou adição de outros elementos durante o processo, tais como ácidos húmicos ou açúcares. Os quelatos também podem ser preparados a partir de fontes proteicas mais baratas, tal como levedura, mas o processo exige a realização de diversas etapas, aumentando o tempo e o custo de processamento da matéria-prima e do produto final. Em outro caso, os produtos de interesse são obtidos como mostrado na patente US 6,352,714 B1, onde os autores ensinam como preparar proteínatos de metais que são utilizados como suplementos para nutrição animal a partir de um hidrolisado proteico preparado de sobras de couro curtidas com cromo. Nesse documento, os proteínatos de metais são preparados através da hidrólise do colágeno preferencialmente na presença de hidróxidos insolúveis de cálcio e magnésio. Posteriormente, o hidrolisado é submetido a um processo de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio para ser então reagido com sais de metais solúveis para a preparação dos produtos de interesse. Apesar de conduzir à formação dos produtos de interesse, esse processo apresenta algumas

desvantagens, pois o peso molecular médio do hidrolisado proteico obtido nessas condições é em torno de 35.000 - 50.000 Da. Esse alto peso molecular reduz a quantidade de metal que pode ser incorporado no produto na forma de proteinatos, pois não existem muito sítios reacionais disponíveis para reagir com os íons metálicos, gerando eventualmente quantidades de metal apenas adsorvidas sobre os proteinatos na forma de hidróxidos, que aumentam o teor declarado de metal no produto. Além disso, o processo também descreve a necessidade de uma etapa para a oxidação de substâncias adicionadas previamente para o curtimento do couro.

[0008] Dessa forma, é de grande interesse o desenvolvimento de um processo para a fabricação de quelatos de aminoácidos que utilize como matéria-prima uma fonte de proteína de custo marginal e que possa ser realizado em poucas etapas, sob condições brandas, reprodutíveis e que incorporem maiores quantidades de metal apenas na forma de quelatos, proteinatos e complexos metálicos. Dessa forma, os quelatos poderiam ser fabricados a um custo mais competitivo, viabilizando seu uso na agricultura e na veterinária. O objetivo dessa invenção é a descrição de novos produtos formados por misturas de quelatos, proteinatos e complexos metálicos que são utilizados como suplementos minerais na área veterinária e na área agrícola, preferencialmente como fertilizante para aplicações no solo e em folhas e, mais preferencialmente, como um fertilizante foliar. A preparação da mistura de quelatos é feita a partir de uma fonte de proteína conhecida comumente como colágeno, que pode ser obtido de diferentes fontes animais, tais como

penas de pássaros e pele de animais e, mais preferencialmente, de pele bovina curtida. O colágeno de pele bovina curtida é preferencialmente obtido a partir de sobras de couro fabricado em curtumes. A pele bovina curtida com cromo pode estar na forma de serragem, pó ou raspas de couro, provenientes da rebaixadeira, *wet-blue* acabado e semiacabado, lixadeira, couro semiacabado ou retalhos de couro curtido. O colágeno de pele bovina curtida é preferencialmente obtido a partir de sobras de couro fabricado em curtumes. Também é objetivo dessa invenção descrever processos que possam ser utilizados industrialmente para a fabricação da mistura de quelatos com as especificações necessárias para serem utilizados como suplementos minerais para a área veterinária ou como fertilizantes foliares para a área agrícola. Além disso, também é objetivo dessa invenção mostrar que a mistura de quelatos preparados a partir de colágeno hidrolisado pode ser eficientemente utilizada como fertilizantes foliares em culturas agrícolas e como componentes de especialidades veterinárias, tais como medicamentos para suplementação mineral ou como aditivo em rações.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[0009] O objetivo dessa invenção é descrever novos processos, que utilizam colágeno como material de partida, para a preparação de quelatos, proteinatos, e complexos metálicos amplamente utilizados como suplementos minerais para a correção de deficiências nutricionais em animais e plantas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0010] Esta patente descreve novos processos para a produção dos quelatos utilizando colágeno extraído de sobras de couro curtido com cromo como material de partida, que são subprodutos da fabricação de couro *wet-blue*. Mais especificamente, a pele bovina curtida com cromo pode estar na forma de serragem, pó ou raspas de couro, provenientes da rebaixadeira, *wet-blue* acabado e semiacabado, lixadeira, couro semiacabado ou retalhos de couro curtido. O colágeno de pele bovina curtida é preferencialmente obtido a partir de sobras de couro fabricado em curtumes.

[0011] O processamento de pele bovina para a produção de couro é amplamente conhecido no mundo, especialmente no Brasil. No final do processo de curtimento, uma grande quantidade de raspas de couro curtido é formada, mas não pode ser diretamente utilizada como insumo para a preparação de outras especialidades, por conter altas concentrações de cromo usado no processo de curtimento. Por esse motivo, as sobras de couro com cromo residual geradas como subproduto do processamento do couro se tornou um grande problema ambiental, particularmente no Brasil, onde grandes quantidades são produzidas diariamente e não são recuperadas para a produção de outros insumos.

[0012] Dessa forma, é de grande interesse o desenvolvimento de um processo que utilize este subproduto indesejável como matéria-prima para a sua conversão em produtos que encontram ampla utilização comercial. Para que o colágeno das sobras de

couro curtido possa ser utilizado, o material deve ser inicialmente processado para a eliminação do cromo residual. Existem diversos processos descritos na literatura na forma de patentes para (i) a recuperação de colágeno a partir do couro curtido e separação do cromo ou (ii) para a concomitante produção de hidrolisado proteico de colágeno enquanto o cromo é separado para posterior reuso (RU 2,016,521; SU 1,395,648; SU 1,699,401; US 5,401,833; CN 1,313,352). Os processos que envolvem a concomitante fabricação de hidrolisado proteico à separação de cromo normalmente envolvem etapas de pré-tratamento das sobras de couro, hidrólise do material proteico por processos químicos ou enzimáticos, separação do hidrolisado proteico, concentração e secagem do hidrolisado proteico. Quando a hidrólise é feita quimicamente, os processos são conduzidos na presença de ácidos ou bases inorgânicos. Entretanto, bases como óxido de magnésio, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e hidróxido de metais alcalinos normalmente promovem o final da reação mais rapidamente e a separação dos resíduos de cromo com maior facilidade. Dessa forma, os novos processos para a fabricação de quelatos derivados de colágeno extraído de couro previamente curtido com cromo utilizam preferencialmente hidrólise química na presença de bases, tais como hidróxidos de metais alcalinos. A hidrólise pode ser conduzida em temperaturas variando de 25°C a 180°C e preferencialmente de 40°C a 120°C e mais preferencialmente de 80 - 100°C em períodos que variam de 0,5 - 12 h e, preferencialmente, em períodos que variam de 1 - 4 h. Os novos processos para a preparação dos quelatos são feitos preferencialmente sob condições alcalinas, na presença

de hidróxidos de metais alcalinos e, mais preferencialmente, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio ou a mistura de ambos. Quando a hidrólise é conduzida na presença de óxidos, é preferencialmente conduzida na presença de óxido de cálcio sob refluxo. Na entanto, a hidrólise do couro curtido também pode ser feita na presença de uma mistura de óxidos e hidróxidos. Nesse caso, podem ser utilizadas misturas de óxidos de metais alcalinos terrosos e hidróxidos de metais alcalinos terrosos com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio isoladamente ou misturados em quantidades adequadas. Entenda-se por quantidades adequadas, as quantidades suficientes para que o colágeno presente nas sobras do couro curtido com cromo possa ser extraído na forma de um hidrolisado proteico solúvel e o cromo residual possa ser separado. Em outros casos, a hidrólise do colágeno pode ser feita em condições alcalinas em combinação com tratamento enzimático pela adição de óxido de magnésio ou óxido de cálcio em combinação com enzimas proteolíticas. As enzimas proteolíticas são classificadas como endopeptidases e exopeptidases, dependendo da atividade hidrolítica da enzima ocorrer no meio da cadeia peptídica ou nas suas extremidades, respectivamente. A combinação dessas classes de enzima pode promover a formação de hidrolisados proteicos formados majoritariamente por peptídeos de baixo peso molecular. Essas enzimas podem ser facilmente encontradas comercialmente, por exemplo, sob a denominação de Alcalase® (endopeptídica) e Flavourzyme® (exopeptídica), fabricadas pela Novozymes. Sob essas condições, podem ser feitas hidrólises com uma concentração do material de partida variando de 5% até 30% m/m e 0,2 - 10% m/m de promotor alcalino na forma de

óxidos de cálcio e magnésio e concentrações de enzima variando de 0,005% até 1%. Em alguns casos, pode-se utilizar cocatalisadores no processo, por exemplo, cicloexilamina. Preferencialmente, a hidrólise é conduzida em temperaturas que variam de 40 - 120°C e, mais preferencialmente, de 60 - 80°C. No final do processo, os resíduos de cromo são separados por filtração e o hidrolisado proteico pode ser concentrado ou seco por *spray dryer* ou *flash dryer*. Em outros processos, a hidrólise é conduzida apenas sob condições enzimáticas utilizando enzimas proteolíticas como a Alcalase® ou em combinação com a enzima exopeptídica Flavourzyme®.

[0013] Em outros processos, as raspas de couro curtidas com cromo são submetidas a um tratamento alcalino sob condições oxidantes, preferencialmente na presença de peróxido de hidrogênio. Nesse caso, o cromo (III) presente nas raspas de couro é convertido para cromo (VI), se tornando solúvel. O colágeno permanece inalterado sob essas condições e pode ser separado por filtração, centrifugação ou outros processos que se mostrarem mais viáveis em cada caso particular. O colágeno intacto é previamente lavado com soluções alcalinas e neutras e pode ser submetido à hidrólise sob diferentes condições, tais como alcalina, ácida, enzimática ou através da combinação das mesmas como já mostrado anteriormente. Utilizando esse processo, também é obtido um hidrolisado proteico livre de cromo, que pode ser utilizado na preparação dos quelatos de interesse.

[0014] O processo de hidrólise também pode ser feito com hidróxido de amônia como promotor, em sistema aberto ou fechado. Nesse caso, o processo é conduzido preferencialmente em sistema fechado, com concomitante aumento da pressão do sistema, para que não seja necessário adicionar incrementos de amônia durante o processo, perdida por evaporação quando o processo é feito em sistema aberto. A hidrólise sob pressão pode ser conduzida em temperaturas variando de 25°C a 180°C e preferencialmente de 40°C a 120°C e mais preferencialmente de 80 - 100°C em períodos que variam de 0,5 - 12 h e, preferencialmente, em períodos que variam de 1 - 4 h. A hidrólise com hidróxidos e óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos também pode ser conduzida em sistemas fechados, quando o aumento da pressão é desejado. Em outros casos, a hidrólise sob pressão também pode ser feita pela combinação de hidróxido de amônia com hidróxidos de metais alcalinos ou hidróxidos e óxidos de metais alcalinos terrosos. A quantidade de amônia gás adicionada durante o processo deve ser suficiente para que o colágeno possa ser extraído na forma de um hidrolisado solúvel e o cromo residual sólido possa ser separado. Sob essas condições, ao final da hidrólise é obtido um hidrolisado proteico de colágeno contendo aminoácidos livres e pequenos peptídeos. Além disso, sob essas condições, os resíduos de cromo podem ser facilmente separados ao final do processo e ser reciclados para reutilização nos processos de curtimento do couro. O hidrolisado proteico, contendo aminoácidos livres e pequenos peptídeos, obtido na etapa anterior pode ser então utilizado para a preparação dos quelatos de minerais através de métodos amplamente descritos

na literatura e que podem ser facilmente selecionados pelos conhecedores da arte. O hidrolisado proteico de colágeno também pode ser obtido sob condições ácidas. Nesse caso, são utilizados ácidos orgânicos ou inorgânicos como promotores e, preferencialmente, ácidos inorgânicos. Exemplos de ácidos inorgânicos que podem ser utilizados são ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, óleum, entre outros que tenham acidez suficiente para hidrolisar o colágeno para a obtenção de um hidrolisado solúvel. Quando a hidrólise é feita em condições ácidas, a concentração do ácido pode variar de 10% até 90% da quantidade em massa da matéria-prima. As condições de hidrólise mais adequadas utilizam temperaturas variando de 25°C a 180°C e preferencialmente de 40°C a 120°C e mais preferencialmente de 80 - 100°C em períodos que variam de 0,5 - 12 h e, preferencialmente, em períodos que variam de 1 - 2 h. Ao final do processo, é obtida uma solução contendo o hidrolisado proteico e sais de cromo solúveis. Dependendo do ácido e das condições utilizadas, em alguns casos é necessário separar previamente os sólidos formados durante o processo. O cromo pode ser separado do hidrolisado proteico através de separação por coluna de troca iônica, por ultrafiltração ou através de sua conversão em hidróxido de cromo.

[0015] Ao final do processo de hidrólise e após a separação do cromo residual são obtidos aminoácidos e peptídeos com uma larga distribuição de peso molecular e, normalmente, peptídeos com peso molecular acima do desejado para obter metais incorporados apenas na forma de quelatos, proteinatos e complexos metálicos. Por exemplo, quando o processo é

conduzido na presença de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou a mistura de ambos, obtém-se majoritariamente peptídeos em torno de 4.000 Da. Para que sejam obtidos peptídeos com o tamanho adequado para a formação dos quelatos, o hidrolisado proteico é submetido a um segundo processo de hidrólise sob condições enzimáticas utilizando endopeptidases e exopeptidases, para a obtenção de peptídeos com uma distribuição de peso molecular de 100 - 5.000 Da e, mais preferencialmente, de 200 - 1.000 Da. O segundo processo de hidrólise é conduzido preferencialmente em pH na faixa de 5,0 - 7,0 e, mais preferencialmente, em torno de pH 7,0 em temperaturas que variam de 25 - 50°C e, mais preferencialmente, de 35 - 45°C e em concentrações de enzima que variam de 1 - 5% m/m em relação às proteínas e, mais preferencialmente, em torno de 2 - 3% m/m. Exopeptidases podem ser facilmente encontradas comercialmente, tal como a Flavourzyme[®] fabricada pela Novozymes. Após o final do segundo processo de hidrólise, os peptídeos de interesse, com distribuição de peso molecular em torno de 200 - 1.000 Da podem ser separados através de processos de ultrafiltração da solução de hidrolisado proteico. Dessa forma, a solução de hidrolisado é ultrafiltrado com uma membrana de 1,0 kDa para a obtenção do filtrado contendo apenas aminoácidos livres e pequenos peptídeos. Entenda-se por adequadas, as membranas que possibilitem a separação de aminoácidos livres e peptídeos de peso molecular suficientemente pequeno que possam incorporar íons metálicos na forma de quelatos, proteinatos e complexos metálicos. A solução contendo os aminoácidos livres e pequenos peptídeos pode ser então utilizada para a preparação dos

quelatos de metais para serem utilizados como suplementos para a área animal e agrícola, na forma de soluções ou secos na forma de pós.

[0016] Quando o hidrolisado proteico é produzido nas condições descritas anteriormente, e possível obter quelatos de diferentes metais e, preferencialmente, quelatos de cálcio, magnésio, zinco, cobre, ferro, manganês, cobalto, molibdênio e complexos de selênio, boro, potássio e fósforo. Os quelatos podem ser preparados por diversos métodos descritos na literatura. Em um documento na forma de patente, depositado sob o número US 4,216,144, o autor mostra como preparar uma mistura de quelatos de ferro a partir de hidrolisados proteicos vegetais para corrigir deficiências de ferro em humanos, animais e plantas. Em outro documento na forma de patente, depositado sob o número US 5,504,055, os autores mostram como preparar quelatos de aminoácidos a partir de sais solúveis de metais. Nessa invenção, os produtos são obtidos na forma de soluções, e são utilizados para corrigir deficiências minerais em plantas. Em outros documentos na forma de patente, depositados sob os números US 5,061,815 e US 4,764,633, os autores mostram como preparar complexos de aminoácidos solúveis com minerais e, preferencialmente, com zinco e manganês. Em outro documento na forma de patente, depositado sob o número WO 1987/02867, os autores mostram como preparar quelatos de hidrolisados proteicos a partir de proteínas vegetais. Mais recentemente, outro documento na forma de um pedido de patente, depositado sob o número US 2005/0235718 A1, mostra como preparar quelatos de aminoácidos para serem

utilizados como fertilizantes foliares. Nessa invenção, os autores reivindicam composições de certificação orgânica, contendo quantidades mínimas de antiespumantes, agentes molhantes, preservantes e outros aditivos similares.

[0017] A solução reacional resultante da produção dos quelatos obtidos através desses novos processos de fabricação pode ser concentrada ou usada diretamente para aplicação como fertilizante foliar ou ser seca por diferentes processos conhecidos pelos conhecedores da arte, tais como *spray dryer* ou *flash dryer*. Apesar dos novos produtos serem utilizados preferencialmente como fertilizantes foliares, também podem ser usados na forma seca ou na forma de pós como fertilizantes para o solo. Quando os quelatos estão na forma de pós, podem ser empregados como suplementos minerais em especialidades veterinárias, tais como formulações farmacêuticas e rações. Entretanto, os quelatos na forma de pós também podem ser utilizados como aditivos para água e os quelatos então podem ser administrados na forma de água de beber dos animais alvo das suplementações.

[0018] Os exemplos seguintes ilustram o processo de invenção, porém não devem ser considerados limitantes, pois inúmeras variações podem ser feitas pelos que dominam o estado da arte:

[0019] EXEMPLO 1: Em um reator de 300 litros, foram adicionados 30 kg de raspas de couro e 200 kg de água e a mistura foi agitada mecanicamente até obter homogeneização dos

sólidos. Foram adicionados 4,5 kg de hidróxido de sódio e a mistura foi aquecida até atingir temperatura de refluxo e mantida nessa temperatura durante 6 h. Ao final desse período, o resíduo de cromo foi separado por filtração e o hidrolisado proteico foi submetido a um segundo processo de hidrólise corrigindo o pH para 7,0 a 40°C com uma concentração de Flavourzyme® igual a 2,5% m/m. A reação foi mantida nessas condições durante 6 h. A seguir, a solução foi submetida a ultrafiltração com uma membrana de 1,0 kDa para a obtenção de uma mistura de aminoácidos e pequenos peptídeos. A distribuição de aminoácidos obtida utilizando esse procedimento é mostrada na tabela abaixo.

Distribuição de aminoácidos em hidrolisado proteico obtido a partir de raspas de couro curtido com cromo.

Aminoácido	Teor (%)	Aminoácido	Teor (%)
Triptofano	1,85	Hidróxiprolina	6,80
Lisina	3,55	Glicina	23,82
Histidina	0,89	Alanina	11,31
Arginina	6,89	½ cistina	0,53
Ácido aspártico	7,70	Valina	2,00
Treonina	1,25	Metionina	0,83
Serina	2,59	Isoleucina	1,22
Ácido glutâmico	11,10	Leucina	3,13
Prolina	11,57	Tirosina	0,68
Fenilalanina	2,00		

[0020] Uma mistura de quelatos de cobre foi preparada adicionando 30 kg do hidrolisado preparado como mostrado acima em 100 litros de água. Após a dissolução, foram adicionados 29,5 kg de sulfato de cobre penta-hidratado e a mistura foi

agitada durante 1 h. Os sólidos restantes foram removidos por filtração e o filtrado foi utilizado como um fertilizante foliar contendo 5% de cobre.

[0021] EXEMPLO 2: O hidrolisado de colágeno foi obtido de acordo com a metodologia descrita no Exemplo 1. Em 50 kg de hidrolisado foram adicionados 38,0 kg de molibdato de sódio. A mistura foi mantida sob refluxo durante 1 h. A seguir, foram adicionados 7,0 kg de sulfato de cobalto e a mistura foi novamente mantida a 100°C por 1 h. A mistura foi resfriada e os sólidos restantes foram separados por filtração. A solução contendo 13% de molibdênio e 1% de cobalto foi utilizada como um fertilizante foliar para plantas.

[0022] EXEMPLO 3: O hidrolisado de colágeno foi obtido de acordo com a metodologia descrita no Exemplo 1. Em 50 kg de hidrolisado foram adicionados 8 kg de ácido bórico e 28,0 kg de cloreto de cálcio e a mistura foi mantida sob agitação durante 3 h. A suspensão homogênea obtida foi utilizada como um fertilizante foliar contendo cálcio e boro em concentrações iguais a 10% e 1,5%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de suplementos minerais para aplicação nas áreas agrícola e veterinária **caracterizado** por compreender (i) hidrólise de colágeno de couro previamente curtido com cromo na presença de uma base; (ii) separação do hidróxido de cromo; (iii) hidrólise enzimática; (iv) filtração; e (v) quelação.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a temperatura do processo variar de 25°C a 180°C durante 0,5 a 12 horas.
3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** por a temperatura variar de 60°C a 80°C.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a reação de hidrólise do couro ocorrer durante um período de 1 a 6 horas, tanto na etapa (i) quanto na etapa (iii).
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de compreender uma concentração de couro variando de 5 a 30% m/m; um promotor alcalino em uma concentração de 0,2 a 10% m/m; e enzima em uma concentração de 0,005 a 5% m/m.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por o couro ser obtido a partir da pele bovina curtida com cromo na forma de serragem, pó ou raspas de couro proveniente

da rebaixadeira, *wet-blue* acabado e semiacabado, lixadeira, couro semiacabado ou retalhos de couro curtido.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a etapa básica ser realizada na presença de hidróxidos de metais alcalinos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** por a etapa básica ser realizada na presença de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou mistura de ambos.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender ainda uma etapa de oxidação realizada com óxido de cálcio ou óxido de magnésio sob refluxo.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a etapa enzimática compreender enzimas proteolíticas.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** por a enzima ser uma endopeptidase, uma exopeptidase ou uma combinação das mesmas.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por o processo compreender cocatalisadores.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por o cocatalisador ser a cicloexilamina.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender adicionalmente uma etapa onde o hidrolisado é concentrado ou seco por *spray dryer* ou *flash dryer*.

15. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a etapa alcalina ser realizada na presença de hidróxido de amônio em sistema aberto ou fechado, com concomitante aumento de pressão no sistema.

16. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a concentração de base variar de 5 a 60% m:m em relação ao peso seco do material de partida.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado** por a concentração de base variar de 10 a 30% m:m em relação ao peso seco do material de partida.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por a etapa final de filtração do hidrolisado obtido ser uma ultrafiltração.

19. Suplemento mineral **caracterizado** por ser obtido pelo processo conforme reivindicado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18.

20. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por estar na forma líquida ou em pó, em combinação com agentes preservativos ou modificadores de sabor.

21. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por ser usado como fertilizante para o solo ou revestimento de sementes usadas no plantio culturas agrícolas.

22. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por ser usado como suplemento mineral para animais.

23. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por ser isento de cromo ou apresentar quantidades insignificantes do mesmo.

24. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por possuir uma distribuição molecular variando de 100 a 5.000 Da.

25. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por possuir uma distribuição molecular variando de 200 a 1.000 Da.

26. Suplemento mineral de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** por ser usado na indústria agrícola e veterinária.