

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

(21) **PI0805525-4 A2**

(22) Data de Depósito: 22/12/2008  
(43) Data da Publicação: 08/09/2010  
(RPI 2070)



(51) *Int.Cl.:*  
A01N 55/02  
C02F 1/68

(54) Título: **COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE**

(73) Titular(es): NPA - Núcleo de Pesquisas Aplicadas LTDA

(72) Inventor(es): Nelson Henriques Fernandes Filho, Ricardo da Silva Sercheli

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE. Esta invenção descreve novas composições algicidas para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas indesejáveis em tratamentos de reservatórios de água e são caracterizadas por conter cobre na forma de quelatos ou proteinatos preparados com aminoácidos ou hidrolisados protéicos. Os quelatos ou proteinatos de cobre das novas composições são seguros e não se dissociam com subsequente formação de espécies insolúveis, se mantendo em solução mesmo sob condições rigorosas de uso.



PI0805525-4

## “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”

O presente relatório descritivo refere-se a uma patente de invenção de novas composições algicidas para o controle do crescimento de algas e outras plantas indesejáveis em reservatórios de água e são

5 caracterizadas por compreender cobre na forma de quelatos ou proteinatos preparados com aminoácidos livres ou hidrolisados protéicos e, mais preferencialmente, na forma de um quelato preparado com ácido glutâmico. As novas composições são eficientes e mais seguras que as composições algicidas utilizadas atualmente, caracterizadas pela simples

10 associação de sais de cobre e alcanolaminas.

Reservatórios de água industrial, para recreação ou consumo, rios, lagos, sistemas de irrigação, entre outros, são frequentemente poluídos pelo crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas que promovem o aparecimento indesejado de sabor e odor na

15 água. Essas algas também podem interferir com o fluxo da água e ser prejudiciais à saúde, quando consumidas por animais e, principalmente, por humanos. O tratamento para matar ou inibir o crescimento das algas e plantas aquáticas pode ser feito de diversas formas, mas entre os compostos utilizados destacam-se aqueles baseados em formas de cobre

20 solúveis em água. No passado, sulfato de cobre foi vastamente utilizado para matar e controlar o crescimento de algas em águas apresentando valores de pH menores que 7,0. Em outros casos, quando as águas contêm carbonatos, bicarbonatos ou outras espécies alcalinas que podem promover valores de pH da água maior que 7,0, o sulfato de cobre não se

mostra eficiente, devido à precipitação do cobre na forma de hidróxido ou carbonato de cobre. Dessa forma, é essencial que o cobre se mantenha dissolvido em solução para ser eficientemente utilizado como um algicida para o tratamento de algas e outras plantas aquáticas. Quando o cobre é

5 convertido em qualquer forma de baixa solubilidade em água, sua eficiência como agente algicida deixa de existir. Além disso, quando o cobre é precipitado em seus sais insolúveis, ocorre o aparecimento de turbidez na água e depósitos de material no fundo dos reservatórios de água, que podem destruir outras formas de vida aquática ou o

10 zooplankton, que são fundamentais para a alimentação de animais aquáticos. A forma mais amplamente utilizada para o tratamento de águas conhecida atualmente é a utilização de complexos formados pela associação de sais inorgânicos de cobre com alcanolaminas. Esses produtos podem ser utilizados em águas com pH alcalino de forma

15 relativamente estável, dependendo das suas composições.

O documento na forma de patente, depositado sob o número US 2,734,028, descreve um complexo preparado pela reação de um sal de cobre com uma alcanolamina para o tratamento do controle do crescimento de algas. Nessa invenção, os autores mostram que os

20 complexos formados pela associação de sais de cobre com alcanolaminas e, mais preferencialmente, trietanolamina, não se precipitam em águas com pH alcalino tornando-se eficientes como agente algicidas. Em outro documento na forma de patente, depositado sob o número US 3,905,797, os autores reivindicam uma composição mais eficiente que os complexos

de alcanolaminas descritos anteriormente. Nesse caso, os complexos são formados pela associação entre um íon dipiridínio, cobre e uma alcanolamina. Assim como em outros documentos, as alcanolaminas são preferencialmente selecionadas entre monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina, entre outras, mas trietanolamina é preferencialmente utilizada. Em outro documento depositado na forma de patente sob o número US 3,948,632, os autores reivindicam a utilização de uma composição algicida mais segura e eficiente na forma de um complexo de cobre formado pela associação de um sal inorgânico de cobre com uma alcanolamina na presença de um herbicida. Nesse caso, o herbicida é selecionado entre ácidos carboxílicos cíclicos ou seus sais de metais alcalinos. Em outro documento, depositado na forma de patente sob o número US 4,030,907, os autores reivindicam composições de cobre mais estáveis formadas pela associação de sais de cobre inorgânicos, alcanolaminas e sais de amônia. Os sais de amônia são preferencialmente selecionados entre nitrato de amônia, fosfato de amônia, cloreto de amônia, tiocianato de amônia, sulfato de amônia, entre outros sais. Os autores reivindicam que as composições de cobre e alcanolaminas com sais de amônia são mais estáveis quando armazenadas por períodos mais longos de tempo, bem como quando expostas à luz, não promovendo o aparecimento de precipitados indesejáveis que reduzem a eficiência dos sais de cobre como algicidas. Em outro documento depositado na forma de patente sob o número US

4,324,578, os autores reivindicam a preparação de uma composição algicida através da combinação entre carbonato de cobre e uma mistura de monoetanolamina e trietanolamina. Nesse documento, os autores ensinam que carbonato de cobre pode ser totalmente solubilizado quando  
5 tratados pela combinação das alcanolaminas. Nesse caso, os autores ainda indicam que o cobre está na forma de um quelato quando combinado com as alcanolaminas de interesse.

Apesar de serem preparadas em diferentes proporções e fontes de matérias primas, as composições algicidas utilizadas atualmente  
10 são majoritariamente baseadas na combinação de sais de cobre e alcanolaminas, com o objetivo de manter o cobre em uma forma solúvel para preservar sua eficiência como agente algicida. Em alguns casos, são adicionados outros compostos na formulação para aumentar a eficiência de solubilização ou a atividade algicida do cobre. No entanto, todas essas  
15 composições apresentam deficiências, pois são formadas pela simples associação entre sais de cobre preferencialmente selecionados entre sulfato e carbonato e alcanolaminas, resultando em complexos denominados equivocadamente como quelatos que têm uma fraca interação entre o metal e o ligante, através do átomo de nitrogênio das  
20 aminas com o metal. Dessa forma, é desejável o desenvolvimento de formulações que sejam efetivamente estáveis em meios alcalinos e ainda na presença de outros interferentes e que apresentem uma alta eficiência como agentes algicidas. Além disso, também é desejável o desenvolvimento de formulações que apresentem uma maior segurança,

especialmente para o tratamento de reservatórios de água para consumo humano ou outros reservatórios onde ocorra a possibilidade de ingestão da água, tais como piscinas de recreação, entre outros. Dessa forma, um dos objetivos dessa invenção é descrever uma nova composição algicida  
5 que compreende quelatos de cobre com aminoácidos, que podem ser eficientemente utilizados como agentes para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas aquáticas indesejáveis. Também é objetivo dessa invenção descrever que as novas composições de cobre não se precipitam em meios aquosos alcalinos ou ainda na presença de  
10 outros interferentes e são efetivamente seguras para o consumo humano e de outros animais.

#### OBJETIVOS DA INVENÇÃO

Um dos objetivos dessa invenção é a descrição de uma nova composição algicida que compreende quelatos ou proteínatos de  
15 cobre preparados com aminoácidos ou hidrolisados protéicos, respectivamente, para o tratamento de águas para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas aquáticas indesejáveis. Também é objetivo dessa invenção mostrar que os quelatos ou proteínatos de cobre podem ser preparados através de diversos processos descritos na  
20 literatura e podem ser eficientemente utilizados em águas.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Os quelatos são uma classe de compostos que são formados pela reação entre cátions metálicos e pelo menos dois sítios eletronegativos presentes no mesmo ligante. Nesse caso, os ligantes são

caracterizados por aminoácidos. A coordenação dos ligantes com o centro metálico ocorre através de ligações covalentes e iônicas e, mais particularmente, pela interação entre cátions metálicos com os grupos carboxila e amina dos aminoácidos. Os quelatos resultantes dessas

5 reações são compostos neutros e de estrutura cíclica e que apresentam constantes de estabilidade elevadas, que conferem uma grande estabilidade a esses compostos. Dessa forma, os quelatos são estáveis em amplas faixas de pH, inclusive aquelas de interesse dessa invenção, e não se dissociam na presença de outros interferentes, ou seja, outros

10 compostos orgânicos que estejam presentes no meio. Quando são utilizados peptídeos no lugar de aminoácidos livres, normalmente encontrados na forma de hidrolisados protéicos, os produtos das reações são denominados como proteinatos. Nesse caso, os hidrolisados são compostos por misturas de aminoácidos livres, dipeptídeos, tripeptídeos

15 ou tetrapeptídeos de baixo peso molecular e são obtidos através da hidrólise enzimática ou química de fontes protéicas. Quando os hidrolisados protéicos são preparados a partir de hidrólises enzimáticas, são utilizadas enzimas tais como endopeptidases ou exopeptidases e quando os hidrolisados protéicos são preparados através de hidrólise

20 química são utilizados bases ou ácidos, tais como óxido de cálcio ou ácido clorídrico. Em qualquer um dos casos, os hidrolisados protéicos devem apresentar um peso molecular baixo e, preferencialmente, inferior a 4 KDa, quando são utilizados para a preparação de proteinatos, de forma

que seja possível obter um maior número de sítios ativos para a adequada coordenação dos átomos de cobre no produto final.

No entanto, os quelatos de cobre dessa invenção são preferencialmente preparados como aminoácidos livres e, mais preferencialmente, com aminoácidos livres de ocorrência natural. Assim, os aminoácidos utilizados para a preparação dos quelatos dessa invenção são selecionados entre glicina, lisina, alanina, fenilalanina, leucina, isoleucina, prolina, hidróxiprolina, arginina, metionina, ácido aspártico, ácido glutâmico, valina, treonina, isotreonina, histidina, triptofano, serina e glutamina e, mais preferencialmente, os quelatos dessa invenção são mais preferencialmente preparados com ácido glutâmico ou glicina. As fontes de cobre para a preparação dos quelatos são preferencialmente selecionadas entre os sais e carbonatos de cobre e, mais preferencialmente, são selecionadas entre sulfato de cobre, cloreto de cobre e carbonato de cobre. No entanto, os quelatos também podem ser preparados a partir de cobre metálico ou óxido de cobre.

É importante ressaltar que os quelatos de interesse devem ser preparados em condições adequadas que possibilitam a formação de estruturas heterocíclicas, denominadas como quelatos e devem apresentar pelo menos um fragmento de aminoácido ligado ao cobre através de ligações covalentes e iônicas para a formação de uma estrutura de cinco membros. Os outros sítios de valência do cobre podem ser ocupados por outros fragmentos de aminoácidos ou por outras espécies orgânicas, e isso irá depender das condições nas quais os



quelatos são preparados. Assim, quelatos ou proteinatos são caracterizados por apresentarem ligantes coordenados ao metal com uma relação estequiométrica variando entre 1:1 e 3:1 e, mais preferencialmente, uma relação estequiométrica igual a 2:1. Também é importante ressaltar que os quelatos ou proteinatos não são formados pela simples mistura dos materiais de partida, mesmo atendendo as relações molares descritas acima e as condições de sua obtenção devem ser seguidas para que sejam obtidos produtos que possam ser efetivamente caracterizados como quelatos ou proteinatos metálicos.

Essas condições são amplamente descritas na literatura técnica e diversas técnicas podem ser empregadas pelos conhecedores da arte para a obtenção dos compostos, sendo que as condições mais adequadas devem ser selecionadas e empregadas, variando para cada caso um particular. Assim, os compostos de interesse dessa invenção não se caracterizam como simples misturas de fontes de aminoácidos livres ou hidrolisados protéicos com fontes de cobre, uma vez que essas misturas não apresentam os benefícios observados pelo uso dos quelatos ou proteinatos como algicidas.

Dessa forma, devido à sua natureza química quando preparados adequadamente, os compostos de interesse dessa invenção apresentam uma alta estabilidade, não se dissociando nem mesmo na presença de excesso de íons hidróxido, normalmente encontrados em águas denominadas como duras. Em outros casos, os compostos de interesse dessa invenção também não se dissociam na presença de

outros compostos orgânicos, amplamente distribuídos em águas que necessitam de tratamento, devido à presença natural de uma grande diversidade de espécies orgânicas ou dos produtos resultantes da sua decomposição. Assim, apresentam uma estabilidade muito maior que as  
5 composições comercializadas atualmente, que são baseadas na simples interação entre um sal de cobre e uma alcanolamina através de ligações iônicas, e podem sofrer decomposição resultante de interações com outras espécies orgânicas comumente presentes nas águas a serem tratadas.

10 Além da maior estabilidade inerente a essas estruturas, os quelatos de aminoácidos e proteinatos de cobre são conhecidos há décadas e são majoritariamente utilizados como formas de suplementação de cobre para animais e humanos. Assim, se caracterizam como produtos muito mais seguros que as alternativas disponíveis  
15 atualmente no mercado.

Daqui em diante, os quelatos e proteinatos de cobre serão mencionados no texto apenas pelo termo quelato para facilidade da leitura, sem que isso prejudique o entendimento do leitor. No entanto, quando for necessário, as espécies serão denominadas individualmente.

20 Os quelatos de cobre dessa invenção podem ser administrados em sua forma sólida ou ainda na forma de soluções aquosas ou suspensões. Quando os compostos são administrados na forma de soluções aquosas ou suspensões, podem ser introduzidos outros componentes na formulação, para que sejam obtidas formulações

com maiores concentrações de cobre. Caso isso não seja de interesse, as composições algicidas podem ser diretamente preparadas pela dissolução dos quelatos ou proteinatos de cobre em água e usadas exclusivamente na forma de soluções aquosas simples. Quando é desejado a introdução  
5 de um componente auxiliar, os mesmos são preferencialmente selecionados entre compostos nitrogenados e, mais preferencialmente, são selecionados entre sais de amônia e compostos orgânicos nitrogenados. Mais particularmente, os componentes auxiliares dessa invenção são preferencialmente selecionados entre hidróxido de amônia  
10 ou alcanolaminas. No entanto, é importante ressaltar que esses componentes auxiliares não são determinantes para a atividade e estabilidade dos quelatos de cobre durante seu uso como agentes para matar ou controlar o crescimento de algas e plantas aquáticas indesejáveis em reservatórios de água.

15 As quantidades utilizadas dos componentes auxiliares dependem da concentração de cobre que se objetiva ter em solução e variam de acordo com o componente. Essas composições podem ser preparadas através da simples mistura do quelato de cobre de interesse com o componente auxiliar ou suas misturas, utilizando água como  
20 solvente em concentrações que variam de 1,5:1 a 4:1 p:p em relação à quantidade de cobre elementar e, mais preferencialmente, variam de 2:1 a 3:1 p:p em relação à quantidade de cobre elementar. As misturas podem ser preparadas eficientemente a temperatura ambiente, mas se for desejado, é possível aquecer em temperaturas moderadas, que variam

entre 40-70°C, sem que haja qualquer prejuízo na obtenção da formulação final. Quando hidróxido de amônia é utilizado como componente auxiliar, seu uso é feito preferencialmente na forma de uma solução aquosa saturada em água, que apresenta concentrações de amônia variando  
5 entre 27-35% e, nesse caso, não é necessária a adição de água como solvente, caso desejado. As soluções contendo o quelato de cobre podem ser obtidas em concentrações de cobre que variam entre 3-10% e, mais preferencialmente, são obtidas em concentrações que variam entre 6-8,5%, dependendo do componente auxiliar empregado.

10 Os valores de pH obtidos para as soluções contendo o quelato de cobre de interesse em solução também se mostram adequados para seu uso como agentes algicidas para o controle de plantas aquáticas. Assim, quando os quelatos de cobre são dissolvidos diretamente em água, sem a incorporação de outros componentes, são  
15 obtidas soluções que apresentam valores de pH variando entre 6,5-8,5 e, preferencialmente, valores de pH variando entre 7,0-8,0. Em outros casos, quando são utilizados componentes auxiliares, são obtidas soluções que apresentam valores de pH variando entre 8,0-11,5 e, preferencialmente, entre 8,1-10,5. Esses valores de pH não correspondem aos maiores  
20 valores de pH observados para soluções aquosas dos componentes auxiliares na ausência dos quelatos de cobre. Isso demonstra que os orbitais de valência do metal que não estão coordenados com os grupos amina e carboxila dos aminoácidos, estão se coordenando com os

elétrons livres dos grupos nitrogenados dos componentes auxiliares, reduzindo os valores de pH observados para essas soluções.

No entanto, como a concentração de cobre necessária para o tratamento de águas é significativamente baixa, e varia entre 0,1 a 20 ppm de cobre elementar, o quelato de cobre pode ser preparado na forma de uma solução utilizando apenas água como solvente. Por exemplo, quando um quelato de cobre é preparado utilizando glicina como aminoácido, resultando no quelato bis(glicinato) de cobre, podem ser obtidas soluções que variam de 0,5-1,5% p:p de cobre e, preferencialmente, soluções contendo de 0,7-1,2% p:p de cobre, dependendo de como o quelato é preparado. Quando o quelato é preparado com ácido glutâmico ou glutamato monosódico, podem ser obtidas concentrações de cobre em torno de 6-7%, dependendo das condições nas quais o produto é preparado. Nesse caso, o quelato é preparado preferencialmente na presença de íons amônio para que sua solubilidade em água seja maior. Em outros casos, o quelato de cobre com ácido glutâmico pode ser preparado a partir de glutamato monosódico, caso seja de interesse dos fabricantes.

Como mencionado anteriormente, os quelatos de cobre com aminoácidos apresentam uma alta solubilidade em água e se mantêm solúveis, mesmo em condições rigorosas de alcalinidade. A dureza nominal da água varia de acordo com a concentração de metais alcalinos em solução e são consideradas moles para águas contendo 0-20 mg Ca/L, moderadamente moles para concentrações variando de 20-40

mg Ca/L, moderadamente duras para concentrações variando de 60-80 mg Ca/L, duras para concentrações variando de 80-120 mg Ca/L e muito duras para concentrações superiores a 120 mg Ca/L. Por exemplo, o quelato bis(glicinato) de cobre ou bis-(L-glutamato) de cobre se mostra  
5 solúvel em suas condições de uso como um algicida, mesmo quando na presença de águas consideradas como duras ou muito duras. Assim, quando 2,5 ml ou 5,0 ml de uma solução contendo 65 mg de cobre na forma de bis(glicinato) de cobre são adicionados a soluções contendo 1 g Ca/L ou 100 mg Ca/L na forma de hidróxido de cálcio, para que sejam  
10 obtidas soluções finais com concentrações de cobre variando entre 0,15-0,35 mg de cobre/L que é a concentração usual de cobre como algicida para o tratamento de águas, não é observada a formação de precipitados em nenhum dos casos, mesmo após vários dias de repouso e exposição à luz. Resultados semelhantes são observados quando bis(glicinato) de  
15 cobre é introduzido em soluções saturadas de magnésio na forma de hidróxido de magnésio.

Assim, os quelatos de cobre podem ser armazenados na sua forma sólida, ou na forma de soluções aquosas simples ou preparadas pela adição de outros componentes, e diluídos previamente a  
20 seu uso, para concentrações de cobre que dependem dos reservatórios de água a serem tratados para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas aquáticas indesejáveis. A seguir, são mostrados exemplos de como obter os quelatos de cobre e as composições de

interesse dessa invenção. Resultados semelhantes são observados para bis-(L-glutamato) de cobre e bis-(aspartato) de cobre.

#### EXEMPLO 1

24 g de glicina foram dissolvidos em 50 ml de uma solução aquosa  
5 contendo 12,8 g de hidróxido de sódio. A seguir, foram adicionados 40 g  
de sulfato de cobre pentahidratado. A mistura foi mantida sob agitação  
durante 30 minutos a temperatura ambiente até que não houvesse mais  
formação de sólidos. A água foi eliminada sob pressão reduzida para a  
obtenção de um sólido cristalino azul claro que foi caracterizado como  
10 bis(glicinato) de cobre. A análise mostra um teor de cobre elementar igual  
a 17,5% p:p. A seguir, uma solução para o tratamento de águas foi  
preparada pela adição de 65 g desse sólido em água para que fosse  
obtida 1 litro de uma solução de bis(glicinato) de cobre. A análise da  
solução mostrou uma concentração de cobre elementar igual a 1,14% p:p  
15 e um pH igual a 7,8.

#### EXEMPLO 2

24 g de glicina foram dissolvidos em 63 g de uma solução de hidróxido de  
amônia contendo 33% de amônia. A seguir, foram adicionados 40 g de  
sulfato de cobre pentahidratado. A mistura foi mantida sob agitação  
20 durante 30 minutos a temperatura ambiente. A solução resultante é  
cristalina de coloração azul escura e não apresentava sólidos em  
suspensão ou depositados no fundo do frasco. O produto foi caracterizado  
como bis(glicinato) de cobre dissolvido em água e a solução apresentou

um teor de cobre elementar igual a 8,9% p:p e um valor de pH igual a 10,2.

### EXEMPLO 3

12,8 g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 90 g de uma solução  
5 de hidróxido de amônia contendo 33% de amônia. A seguir, foram  
adicionados 24 g de glicina e 40 g de sulfato de cobre pentahidratado. A  
mistura foi mantida sob agitação durante 5 minutos a temperatura  
ambiente. A solução resultante é cristalina de coloração azul escura e não  
apresentava sólidos em suspensão ou depositados no fundo do frasco. O  
10 produto foi caracterizado como bis(glicinato) de cobre dissolvido em água  
e a solução apresentou um teor de cobre elementar igual a 7,4% p:p e um  
valor de pH igual a 11,35.

### EXEMPLO 4

30 g de uma solução a 40% p:p de um hidrolisado protéico de colágeno  
15 previamente obtido por hidrólise enzimática foram combinados com 50 g  
de uma solução de hidróxido de amônia contendo 33% de amônia. A  
seguir, foram adicionados 20 g de sulfato de cobre pentahidratado. A  
mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos a temperatura  
ambiente. A solução resultante é cristalina de coloração azul escura e não  
20 apresentava sólidos em suspensão ou depositados no fundo do frasco. O  
produto foi caracterizado como um proteinato de cobre dissolvido em água  
e a solução apresentou um teor de cobre elementar igual a 4,4% p:p e um  
valor de pH igual a 10,5.



## EXEMPLO 5

24 g de glicina foram dissolvidos em 63 g de uma solução aquosa contendo 20 g de monoetanolamina. A seguir, foram adicionados 40 g de sulfato de cobre pentahidratado. A mistura foi mantida sob agitação  
5 durante 30 minutos a temperatura ambiente. A solução resultante é cristalina de coloração azul escura e não apresentava sólidos em suspensão ou depositados no fundo do frasco. O produto foi caracterizado como bis(glicinato) de cobre dissolvido em água e a solução apresentou um teor de cobre elementar igual a 7,9% p:p e um valor de pH igual a  
10 10,5.

## EXEMPLO 6

2 kg de glutamato de sódio monohidratado foram adicionados a 2 kg de hidróxido de amônia 17,9% (p:p) em solução aquosa. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos, quando foram adicionados 1,33 kg  
15 de sulfato de cobre pentahidratado. A agitação foi mantida por 30 minutos até que não fosse mais observada a presença de sólidos. O produto foi caracterizado como bis(L-glutamato) de cobre tetraamoniaco e apresentou um teor de cobre elementar igual a 6,3% p:p e um valor de pH igual a 9,8.

20

## EXEMPLO 7

2 kg de glutamato de sódio monohidratado foram adicionados a 1520 kg de hidróxido de amônia 17,9% (p:p) em solução aquosa diluídos com 700 ml de água. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos, quando

foram adicionados 1,33 kg de sulfato de cobre pentahidratado. A agitação foi mantida por 30 minutos até que não fosse mais observada a presença de sólidos. O produto foi caracterizado como bis(L-glutamato) de cobre triamoniacal e apresentou um teor de cobre elementar igual a 6,0% p:p e um valor de pH igual a 9,3.

#### EXEMPLO 8

1,57 kg de ácido L-aspártico foram adicionados a 1520 kg de hidróxido de amônia 17,9% (p:p) em solução aquosa diluídos com 700 ml de água. A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos, quando foram adicionados 1,33 kg de sulfato de cobre pentahidratado. A agitação foi mantida por 30 minutos até que não fosse mais observada a presença de sólidos. O produto foi caracterizado como bis(aspartato) de cobre triamoniacal e apresentou um teor de cobre elementar igual a 6,0% p:p e um valor de pH igual a 9,2.

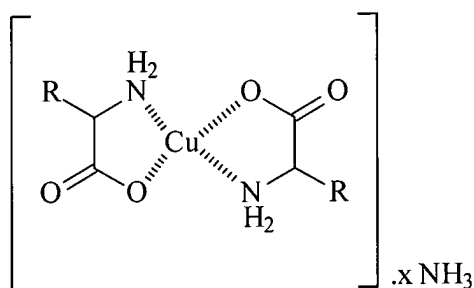
#### EXEMPLO 9

Teste de estabilidade: 825 mg da solução preparada de acordo com o Exemplo 2 foram dissolvidos em 1 litro de água. A seguir, 2,5 ml e 5,0 ml dessa solução foram dissolvidos em soluções previamente preparadas contendo 1 g e 0,1 g de Ca/L na forma de hidróxido de cálcio. As soluções foram mantidas sob exposição à luz durante 5 dias. Não houve aparecimento de precipitados em suspensão ou depósitos de precipitados no fundo do frasco após esse período.

### Reivindicações

1)- “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”, caracterizadas por compreender cobre elementar na forma de um quelato ou proteinato de cobre preparados a partir de uma fonte de cobre e aminoácidos livres ou  
5 hidrolisados protéicos.

2)- “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”, caracterizadas por compreender uma molécula caracterizada pela seguinte estrutura molecular:



10 Onde:

R= cadeia lateral de um aminoácido livre de ocorrência natural e, mais preferencialmente, cadeias laterais que representem os ligantes como ácido aspártico ou ácido L-glutâmico.

x = variar entre valores de 0 a 6.

15 3)- “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por aminoácidos selecionados entre glicina, lisina, alanina, fenilalanina, leucina, isoleucina, prolina, hidróxiprolina, arginina, metionina, ácido aspártico, ácido L-glutâmico, valina, treonina, isotreonina, histidina, triptofano, serina e glutamina e,  
20 mais preferencialmente, ácido L-glutâmico, ácido aspártico ou glicina.

- 4)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por hidrolisados protéicos selecionados entre hidrolisados de colágeno bovino, soja, trigo, queratina e, mais preferencialmente, hidrolisados de colágeno bovino.
- 5 5)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por fontes de cobre selecionadas entre cobre metálico, óxido de cobre(II), sulfato de cobre(II), cloreto de cobre(II), fosfato de cobre(II), hidróxido de cobre(II), carbonato de cobre(II) e, mais preferencialmente, sulfato de cobre(II), carbonato de
- 10 cobre(II) ou suas misturas hidratadas ou anidras.
- 6)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por quelatos ou proteínatos de cobre que apresentem uma relação molar entre cobre e o ligante variando entre 1:1 e 1:3 e, preferencialmente, uma relação molar igual a 1:2.
- 15 7)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por composições na forma de soluções aquosas que compreendem componentes auxiliares selecionados entre compostos nitrogenados entre hidróxidos e sais de amônia, preferencialmente, hidróxido de amônia, cloreto de amônia, carbonato de
- 20 amônia, acetato de amônia, formiato de amônia, guanidina e seus sais, alcanolaminas, aminas alifáticas, aminas aromáticas e amidas ou suas misturas e, mais preferencialmente, hidróxido de amônia.
- 8)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a

reivindicação 7, caracterizadas por alcanolaminas selecionadas entre monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, metildietanolamina e, preferencialmente, monoetanolamina, trietanolamina ou suas misturas.

9)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 7, caracterizadas por composições que compreendem bis-(L-glutamato) de cobre e hidróxido de amônia na forma de uma solução aquosa.

10)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 7, caracterizadas por composições que compreendem bis-(aspartato) de cobre e hidróxido de amônia na forma de uma solução aquosa.

11)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com as reivindicações 9 e 10, caracterizadas por composições que apresentam uma relação molar entre cobre e amônia variando entre 1:1 e 1:10 e, preferencialmente, variando entre 1:2 e 1:8 e, mais preferencialmente, variando entre 1:3 e 1:6.

12)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a reivindicação 7, caracterizadas pela adição de componentes auxiliares em relação à quantidade de cobre elementar que variam entre 1:1 a 4:1 p:p e, mais preferencialmente, variam de 2:1 a 3:1 p:p, respectivamente.

13)- "COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE", de acordo com a

reivindicação 7, caracterizadas por composições aquosas com concentrações de cobre elementar variando entre 3-12% p:p e, mais preferencialmente, variando entre 5-9% p:p.

14)- “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”, de acordo com as  
5 reivindicações 1 a 13, caracterizadas por sua utilização como um algicida na forma sólida ou na forma de uma solução aquosa para o tratamento de reservatórios de água naturais ou não para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas indesejáveis.

## Resumo

### “COMPOSIÇÕES ALGICIDAS DE COBRE”:

Esta invenção descreve novas composições algicidas para matar ou controlar o crescimento de algas e outras plantas indesejáveis em tratamentos de reservatórios de água e são

5 caracterizadas por conter cobre na forma de quelatos ou proteínatos preparados com aminoácidos ou hidrolisados protéicos. Os quelatos ou proteínatos de cobre das novas composições são seguros e não se dissociam com subsequente formação de espécies insolúveis, se

10 mantendo em solução mesmo sob condições rigorosas de uso.