

ANÁLISE DO POTENCIAL TECNOLÓGICO DE REVESTIMENTOS EM FERTILIZANTES NITROGENADOS MELHORADOS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE NUTRIENTES

Saionara Luna¹; Alexandre Kamei Guimarães¹; Cristina M. Quintella¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA, Salvador, BA, Brasil. (saionaraluna@gmail.com)

Rec.: 23.07.2014. Ace.: 29.03.2016

RESUMO

Os fertilizantes de eficiência aprimorada são classificados em: fertilizantes de liberação lenta e liberação controlada são os encapsulados/recobertos ou com baixa solubilidade. Foi realizada uma prospecção na área de revestimento devido a sua importância tecnológica no desenvolvimento de fertilizantes com suas propriedades potencializadas. Foi observado que na área de fertilizantes é um assunto bastante estudado devido ao aumento de diversas propriedades dos fertilizantes (dureza, liberação dos nutrientes lenta e controlada, volatilização da amônia, etc) O uso de resinas, copolímeros e polímeros como revestimentos vem aumentando ao longo dos anos devido à busca de fertilizantes que liberem de forma controlada ou lenta. Devido a inúmeros problemas com as chuvas e outras intempéries países tem procurado produzir de forma incessante novas tecnologias com tal temática.

Palavras chave: Fertilizante. Encapsulamento. Revestimento.

ABSTRACT

Enhanced efficiency fertilizers are classified as: slow release fertilizers and controlled release are encapsulated / covered or with low solubility. It was made in the area of coating due to its technological importance in the development of fertilizers with their leveraged properties. It was observed that in the area of fertilizers is well studied due to increased fertilizer various properties (hardness, slow and controlled release of nutrients, ammonia volatilization, etc.) The use of the subject resins, copolymers and polymers as coatings has been increasing over the years due to the pursuit of a controlled release fertilizer or slower. Due to numerous problems with the rainy weather and other countries have sought relentlessly produce new technologies with this theme.

Keywords: Fertilizer. Encapsulation. Coating.

Área tecnológica: Área agrícola.

INTRODUÇÃO

Os fertilizantes de eficiência aprimorada são classificados em: fertilizantes de liberação lenta e liberação controlada são os encapsulados/recobertos ou com baixa solubilidade. Os fertilizantes encapsulados são granulados e os grânulos recobertos principalmente por polímeros, estes podem ser: polietileno de baixa permeabilidade misturado com um polímero de alta permeabilidade (etileno-acetato de vinila) (GANDEZA, 1991), polímeros biodegradáveis, enxofre/polímero (TRENKEL, 2010) entre outros.

Em alguns fertilizantes revestidos são atribuídos múltiplas funções em decorrência do revestimento empregado, como exemplo, um fertilizante nitrogenado revestido com as propriedades de liberação lenta e retenção de água, um poli reticulado preparado (ácido acrílico) /organo-attapulgite (revestimento externo), uréia-formaldeído (revestimento interno), e uréia grânulo (no centro do grânulo). Estes fertilizantes possuem uma ampla aplicação na área da agricultura e horticultura, principalmente em áreas propensas a seca, devido a sua retenção de água ser bastante eficiente e ter uma liberação lenta dos nutrientes no ambiente onde é empregado devido às múltiplas camadas de revestimento aplicado (LIU et al., 2012).

Alguns fertilizantes são revestidos com materiais impregnados em polímeros com o objetivo de uma liberação controlada de nutrientes no solo, a exemplo, um polímero revestido e adicionado e este o enxofre, reveste a uréia, no qual o enxofre pode ser misturado ou impregnado superficialmente no polímero (HUTCHINSON et al., 2003).

Outros fertilizantes são desenvolvidos com revestimentos que também lhe confere um aumento na dureza, além das propriedades de liberação lenta dos nutrientes, por exemplo, um estudo efetuado para desenvolver um novo fertilizante de liberação lenta, o qual é baseado em argilas naturais atapulgite como uma matriz, a goma guar como um revestimento interno em relação a ultima camada, e goma de guar-g-poli (ácido co-itacônico-acrilamida)/ácido húmico polímero superabsorvente como um revestimento externo. Os grânulos de fertilizante composto, revestidos com diâmetro na faixa de 2-3 mm, além de possuir um baixo teor de humidade, possuem elevada dureza mecânica (LIU et al., 2012).

Existem outros tipos de materiais para revestimento além dos poliméricos, como por exemplo, os sais de sulfato que tem função de inibidor de uréase que recobre a uréia e assim reduz as perdas de amônia por volatilização (ALLEY et al., 2012)

METODOLOGIA OU ESCOPO

O levantamento de dados refere-se a uma busca sistemática de patentes relacionadas a Fertilizantes de Eficiência Aumentada ou Melhorada focando na área de revestimentos liberação controlada, no banco eletrônico “Espacenet” da “European Patent Office” (EPO), utilizando códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) listados na Quadro 1.

A recuperação dos documentos de patente foi realizada inicialmente utilizando palavras-chave e posteriormente substituídas pelos códigos da classificação internacional correspondente com a finalidade de abranger a maior quantidade de patentes relacionadas ao tema em estudo.

A revisão sistemática de patentes consistiu inicialmente na procura por classificação, utilizando as palavras chave (Tabela 1) para obter os códigos de classificação (Quadro 1) relacionados á temática de pesquisa e realizou-se uma revisão dos códigos permitindo cada vez mais a especificidade e pertinência ao tema. Na Quadro 1 são apresentados os códigos e seus significados encontrados como adequados para realizar o mapeamento tecnológico e para a revisão sistemática de patentes relacionadas aos campos tecnológicos na área de fertilizantes, suas matérias primas e derivadas destas, como melhoradores de eficiência dos fertilizantes.

Tabela 1 - Escopo de busca de patentes

	Fertilizante; fabricação	Preparação da ureia	Inibição de modificações químicas	Compostos de H-N	Compostos heterocíclicos	Compostos heterocíclicos não condensados	Compostos heterocíclicos contendo N	Compostos heterocíclicos não condensados com N	Compostos heterocíclicos contendo N e S	Compostos heterocíclicos contendo anéis hidrogenados	Composições de polímeros de condensação de aldeídos	Resultado
C05	C07C273	C09K15	C08G12	C07D231	C07D233	C07D249	C07D213	C07D285	C07D275	C08L61	IPC	
x	x										248	
x		x									36	
x			x								77	
x				x							41	
x					x						18	
x						x					26	
x							x				26	
x								x			7	
x									x		3	
x										x	26	

Fonte: Autoria própria, 2013.

Quadro 1 - Significado dos códigos IPC com os respectivos significados	
CÓDIGO	SIGNIFICADO
C05	Fertilizantes; sua fabricação
C07C273	Misturas de um ou mais fertilizantes com substâncias sem atividades especificamente fertilizantes
C09K15	Preparação de uréia ou seus derivados, ou seja, compostos que contenha qualquer um dos grupos, os átomos de nitrogênio não fazendo parte de grupos nitro ou nitroso [2013-01]
C08G12	Misturas de fertilizantes pertencendo individualmente a diversas subclasses da classe C05
C07D231	Compostos heterocíclicos contendo anéis 1,2-diazol ou 1,2-diazol hidrogenado
C07D233	Compostos heterocíclicos, contendo anéis 1,3-diazol ou 1,3-diazol hidrogenado, não condensados com outros anéis
C07D249	Compostos heterocíclicos contendo anéis de cinco membros tendo três átomos de nitrogênio como os únicos heteroátomos do anel
C07D213	Compostos heterocíclicos contendo anéis de seis membros, não condensados com outros anéis, com um átomo de nitrogênio com o único heteroátomo do anel e tendo três ou mais ligações duplas entre membros do anel ou entre membros do anel e não membros do anel
C07D285	Compostos heterocíclicos contendo anéis tendo átomos de nitrogênio e de enxofre como os únicos heteroátomos do anel, não incluídos nos grupos C07D 275/00-C07D 283/00
C07D275	Compostos heterocíclicos contendo anéis 1,2-tiazol ou 1,2-tiazol hidrogenado

Quadro 1 - Significado dos códigos IPC com os respectivos significados	
CÓDIGO	SIGNIFICADO
C08L61	Composições de polímeros de condensação de aldeídos ou cetonas (com poliálcoois C08L 59/00; com polinitrilas C08L 77/00); Composições de derivados desses polímeros

Fonte: Autoria própria, 2013.

Portanto, efetuou-se a pesquisa, utilizando como estratégia de busca a combinação dos códigos listados na Tabela 1.

Na Tabela 1 se observa o escopo utilizado para recuperação dos documentos de patente bem como a quantidade recuperada para cada combinação realizada entre a classe C05 e os subgrupos listados. Após a recuperação, foi avaliado o número de patentes por combinação de códigos de significância para o estudo de patentes, deste modo, se configurou o escopo da estratégia de busca para a conformação da prospecção tecnológica.

Perfazendo um total de 508 patentes, contudo após verificação e o auxílio do *software* Vantage Point[®], houve a retirada das patentes repetidas e as que não tratavam da temática em análise, ocorrendo com isso uma redução para 494 patentes. Foi utilizado um filtro no campo dos resumos das patentes, cujo *software* Vantage Point[®] oferece, utilizando a palavra chave "*coat**", obtendo-se 201 documentos de patentes referentes ao revestimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 (a) mostra a evolução anual e a Figura 1 (b) a evolução acumulada do depósito de patentes relacionados aos fertilizantes, uréia e seus derivados com ênfase em revestimento na liberação controlada.

A partir do ano de 2012, observa-se uma queda no número de depósitos que pode ser justificada pelo período sigilo de dezoito meses das patentes, o que não necessariamente caracteriza o que houve queda no número de depósitos.

A tecnologia começou a ser desenvolvida a partir de 1949 (GB674496) no qual se refere à cristalização da uréia a partir de soluções aquosas, cuja detentora da patente é BASF AG.

Ao verificar as patentes e ao analisar a Figura 1 (A) da evolução anual dos depósitos de patentes pode-se notar que existem três vertentes tecnológicas dos fertilizantes ao longo da história de 1949 a 2012 houve o surgimento da ureia e um desenvolvimento de algumas técnicas de produção para formação da ureia em grãos e em 1954 (GB789075) foi desenvolvido o fracionamento da resina de ureia que foi adicionado à solução de formaldeído.

De 1954 a 1970 houve a criação um fertilizante de ureia - formaldeído sólido, feito a partir de uma mistura de líquido alcalino de ureia e formaldeído com pH de 2,0 - 4,0 para catalisar a polimerização e imediatamente a introdução do referido líquido mistura acidificada para uma superfície móvel alongada contínua para promover a formação de uma camada de polímero de ureia - formaldeído e assim utilizar substancias para remoção da referida camada a partir da referida superfície em movimento, neutralização da referida camada removida, e secar a referida camada neutralizada (GB789075). A reação pode ser efetuada na presença de um agente ativo de superfície não-iônico, por exemplo, polietileno-glicol, de polialquileno glicol e de um condensado de um alquilfenol com um éter de óxido de etileno (GB875907).

Ainda entre as décadas de 50 e 70 houve um estudo diversificado tendo como base a utilização do composto ureia-formaldeído, tratando-se dos aspectos do desenvolvimento, produção,

processamento do fertilizante contendo produtos condensados com a ureia e aldeídos, a exemplo, o composto ureia-formaldeído (NL6704064, GB789075).

De 1970 a 1975, surgem patentes relacionadas com o solo e o meio ambiente pelo qual o fertilizante esta sendo inserido tendo componente ativo o tensoativo reativo como produto de condensação (US3954436).

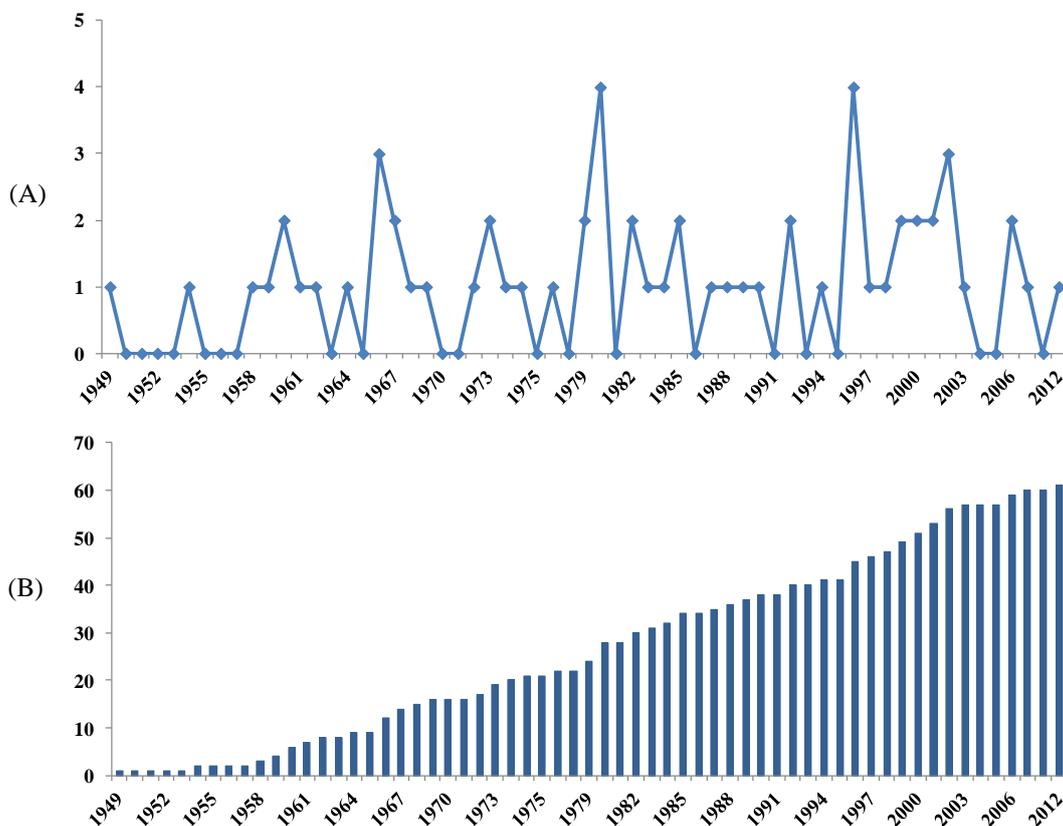
Em 1980, foi desenvolvida a uréia granular adequada para revestimento de superfícies, por granulação em várias fases da composição fundida, constituída principalmente de ureia com pluralidade de torres de jato de granulação, em que a primeira torre de etapa é fornecida com materiais de núcleo, onde nesse processo a ureia se torna o núcleo do grânulo e assim o revestimento para o controle da dissolução pode ser facilitado (JPH0138102).

Em 2007, foram desenvolvidos revestimentos nos fertilizantes para evitar pós ou aglutinação (JP2007145693).

É recorrente a criação de novos tipos de revestimentos sintéticos ou naturais, para prevenir a degradação precoce dos fertilizantes e para que a liberação, lenta ou controlada, dos mesmos, atenda a demanda do ciclo de crescimento da planta e a necessidade de nutrientes específicos a cada etapa de crescimento, aos quais alguns dos seus revestimentos são biodegradáveis e auxiliam no seu desenvolvimento (JPH1025179, JPH1025180).

Contudo nota-se, na Figura 1 (b), um crescimento aproximadamente linear das tecnologias, comprovando a necessidade de aprimoramentos da eficiência e desempenho dos fertilizantes frente ao mercado exigente por tecnologias que aumentem a produção de alimentos e produtos de natureza vegetal.

Figura 1 - Evolução anual (a) e evolução acumulada (b) dos depósitos de patentes



Fonte: Autoria própria, 2013.

Entre os materiais empregados para revestimento de fertilizantes pode-se destacar os polímeros, suas misturas de monômeros (copolímeros) e suas resinas (GB875907, CN101759497). Verificamos na Figura 2 a inter-relação desses revestimentos e pode-se notar que os polímeros interagem com suas resinas, bem como suas misturas (CN101759497, WO2009143654).

Observa-se, na Figura 2, a existência de uma patente que refere-se a uma associação de monômeros que relata a obtenção de um fertilizante granular revestido com uma película de revestimento degradável e dificilmente sofre uma degradação microbiana em um período de eluição de um solo e capaz de impedir um dano físico da membrana de revestimento durante o armazenamento no momento que se reveste a superfície do fertilizante granulado com uma película de revestimento degradável que compreende um copoliéster-etileno específico (JPH1025180, JPH1025179).

Pode-se citar 3 patentes atribuídas a copolímeros (PT944657, JP2000109388, JP2000313687). Cujas primeiras patentes se referem a polímeros de enxerto anfifílicos em que a base de enxerto é um polímero que contém pelo menos 5% em peso de unidades de estireno, C1-C2 alquilestireno e/ou viniltolueno e, opcionalmente, outros monômeros e monoetilenicamente insaturados que podem ser copolimerizados com os mesmos são enxertados na base de enxerto numa proporção em peso compreendida entre 1:99 e 99:1 (PT944657). A segunda patente refere-se à utilização de um copolímero de cloreto de vinilideno ou de olefina, como o material de revestimento. Com o objetivo de desenvolver um material para revestimento e adubação da rizosfera de plantas (JP2000109388).

Existem 9 patentes com essa associação que abordam temas: de revestimentos biodegradáveis (com propriedades oxidativas em que a película entra em colapso transformando-se em um filme poroso). Este tipo de degradação oxidativa do revestimento em fertilizantes granulares é obtida por meio da cobertura na superfície de um fertilizante granular, com uma película de revestimento de uma composição compreendendo uma resina termoplástica que contém uma substância (inclui os ácidos graxos insaturados com ligações insaturadas $C = C$, ésteres de ácidos gordos insaturados, óleos, gorduras, polímeros diénicos, metais de transição e compostos de metais de transição) para acelerar a reação de degradação oxidativa do polímero e as partículas de poliéster biodegradáveis (poli ácido 3-hidroxi-3-alkilpropionico) como componentes ativos. A resina termoplástica inclui poliolefinas, os copolímeros de cloreto de polivinilideno, e seus copolímeros (JP2007238427).

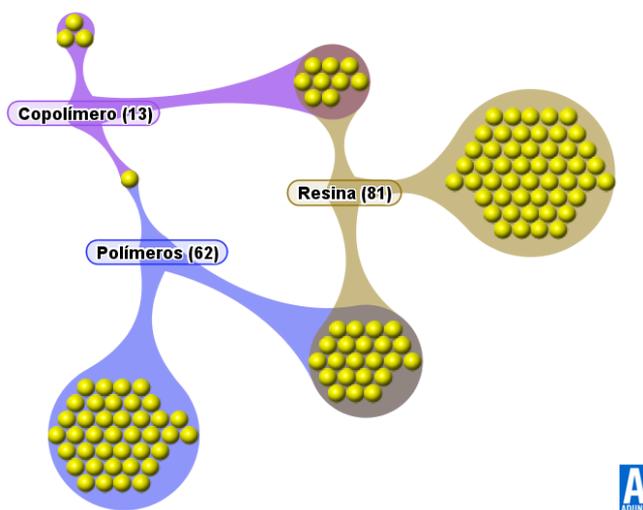
Outro tipo de revestimento biodegradável consiste na degradação do revestimento com radiação ultravioleta, essa patente refere-se a um adubo granulado revestido com uma resina selecionada a partir de um copolímero de olefina-monóxido de carbono, um copolímero de acetato de vinilomonóxido de carbono-olefina, um copolímero de olefina-vinilo cetona, um cloreto de vinilvinilideno copolímero cetona e de um copolímero à base de dieno e degradável pela irradiação de raios ultravioletas (JPH1025179).

Pode verificar-se ainda na Figura 2 uma abordagem na área de revestimentos: polímeros sulfurados, degradáveis, com propriedades de retenção de água, composição de ureia-formaldeído, entre outros. Na grande maioria dos revestimentos, observa-se liberação controlada especial dos nutrientes em períodos que a planta necessita para seu desenvolvimento (CN101234931, CN101239858).

A Figura 3, elaborada a partir dos países extraídos do número de prioridade mais antigo dos documentos de patente, lista os países que mais detêm conhecimento tecnológico.

A China lidera com 102 patentes, seguido do Japão com 42 e dos Estados Unidos e Alemanha com 27 e 13 depósitos de patentes, respectivamente. O Reino Unido vem em seguida, com 6 patentes e Israel com 2 patentes. E os demais países contam com apenas um depósito de documento referente ao tema em estudo.

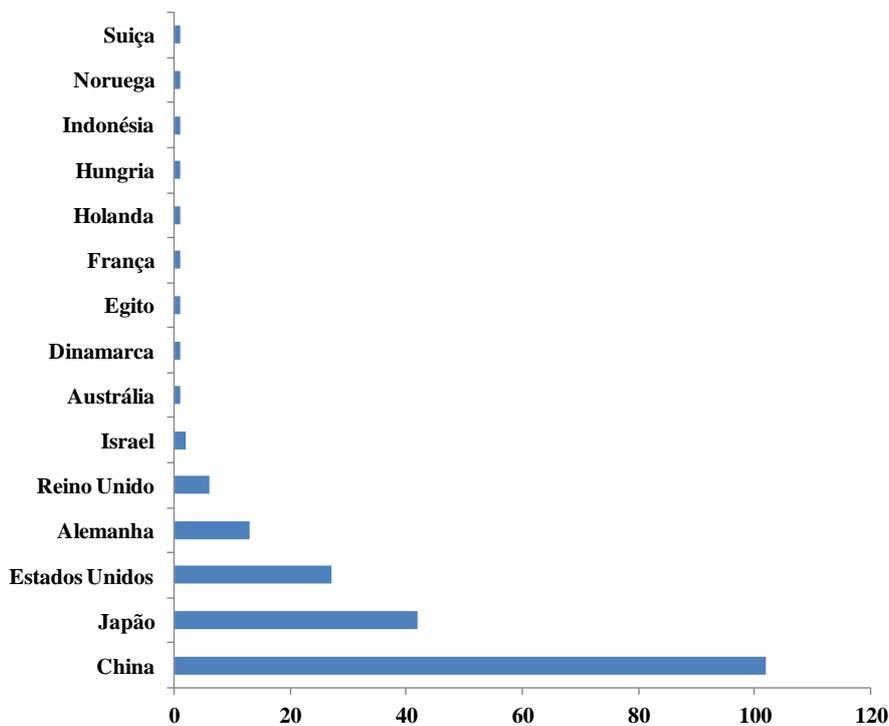
Figura 2 - Rede de relacionamento entre o material utilizado para o revestimento



Fonte: Autoria própria, 2013.

É comum em diversos mapeamentos tecnológicos e científicos que os Estados Unidos apareçam entre os maiores detentores ou inventores nos documentos de patentes. Também se trata de um país alvo de pedidos de prioridade estrangeiro, dado o seu mercado de pesquisa altamente competitivo.

Figura 3 - Países detentores da tecnologia



Fonte: Autoria própria, 2013.

A empresa Shandong Kingeta Eco é detentora de 79 patentes e trabalha no ramo de liberação controlada, liberação lenta, liberação controlada especial, fertilizante de liberação controlada biodegradável, liberação controlada prolongada, nutrição especial e bio-controle. Esta tem como competências de desenvolver fertilizante e sua forma de produção com propriedades biocontrole de doenças e de insetos com a utilização consorciada de material de biocontrole de origem microbiológica observadas pelas patentes (CN102942419; CN102887790; CN103172447).

Como pode ser visto na Figura 4, a empresa Shandong Kingeta Eco tem parceria com 7 empresas, a Gao Yiwu juntamente com Zheng Qiliang, Fan Lingchao, Chen Hongkun e Wan Lianbu são titulares de patentes (WO2009143654) que refere-se à preparação de um polímero aquoso a partir do seu monômero e adicionando enxofre o polímero passa pelo seu processo de cura e é convertido em cera. Sua área tecnológica é liberação controlada (WO2009143654; WO2009143655; CN201284294).

A empresa Chisso Corp é detentora de 29 documentos depositados (Figura 4) e trabalha no ramo de liberação lenta, inibidores de nitrificação, liberação associada com revestimento, revestimentos com degradação controlada e liberação controlada e também agente de nitrificação. Esta empresa desenvolve tipos de revestimento degradáveis de forma controlada com diferentes estruturas de material, como: copolímero poliéster-etileno, poli-3-hidroxi-3-alkilpropionico acido, copolímero de olefina-monóxido de carbono, copolímero de olefina-monóxido de carbono, copolímero de monóxido-acetato de vinila, copolímero de cetona de vinila - cloreto de vinilidina, copolímero de base dieno, estes podem ser degradados por meio de irradiação de raios ultravioleta, observadas pelas patentes (JP2007145693; JP2006187273; JP2004299925; JP2007238427).

A Chisso Corp é titular da patente JP2004299925, que se refere à inserção de inibidores de nitrificação nos grãos revestidos de uma resina que protege e absorve água, controlando o período da fase da planta quanto deve ser liberado e quando devem ser disponibilizados os fertilizantes inibitórios do tipo de liberação com o tempo. Os grãos que contêm um inibidor de nitrificação revestidos com um material de revestimento, e fertilizantes que contêm os inibidores de nitrificação grânulos revestidos de liberação do tipo de temporização que causam pouco dano, devido ao excesso de amoníaco na fase inicial do cultivo de plantas, quando aplicado em conjunto com fertilizantes basais.

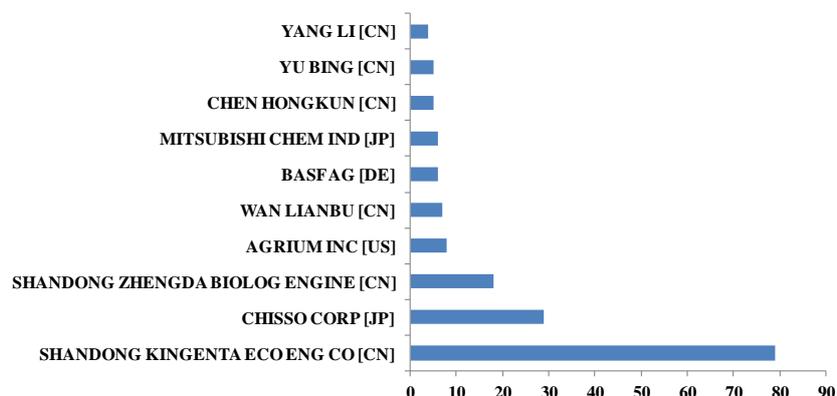
A empresa Shandong Kingeta Eco trabalha no ramo da liberação controlada e apresenta competência para desenvolver tecnologias com o propósito de melhorar o fertilizante. A resina alquídica de emulsão de enxofre ou de emulsão de cera com revestimento composto de fertilizantes de liberação controlada e método para a sua preparação. O fertilizante desenvolvido em multicamadas em que consiste de um núcleo de fertilizante que é revestido de uma capsula de enxofre, e nessa camada da superfície da capsula de enxofre é depositado um polímero e na superfície do polímero é depositada uma camada de pós inorgânicos (CN101289354; CN101289353).

O uso de resinas, copolímeros e polímeros como revestimentos vem aumentando ao longo dos anos devido a busca de fertilizantes que liberem de forma controlada ou lenta seus nutrientes como pode se observar na Figura 5 pela sua evolução anual e evidenciada pelas patentes encontradas e discutidas anteriormente (WO2009143654, CN101289353, CN101759497).

Vale ressaltar que, pela Figura 5 de evolução anual e pelas patentes abordadas anteriormente, que as resinas têm uma forte ascensão devido a descoberta da sua adição nas misturas das matérias primas que, por sua vez, melhora a produção, a distribuição dos nutrientes orgânicos ou inorgânicos, o revestimento e o fertilizante como um todo (CN101239858, CN103172447, CN101759497).

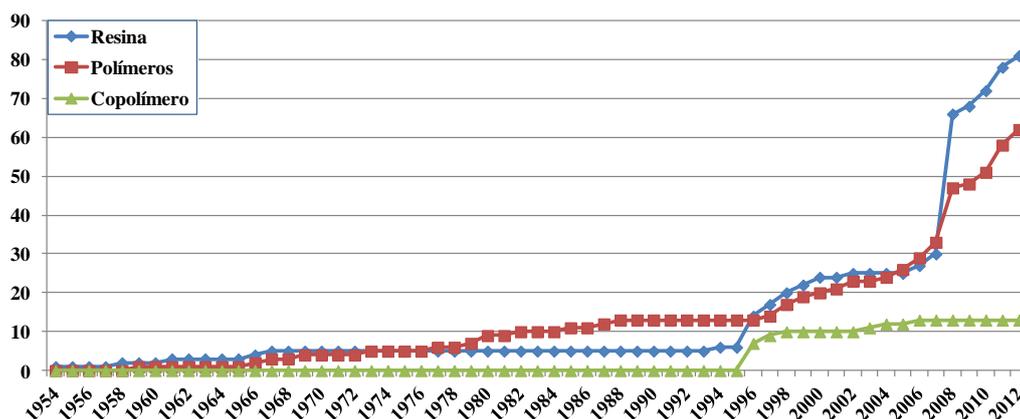
A utilização de copolímeros na produção de fertilizantes mostra, na Figura 5, pouco desenvolvimento tecnológico em misturas de monômeros na produção de revestimentos.

Figura 4 - Maiores depositantes de patentes



Fonte: Autoria própria, 2013.

Figura 5 - Evolução anual dos materiais em relação ao revestimento



Fonte: Autoria própria, 2013.

CONCLUSÃO

Esta pesquisa foca o panorama geral de tecnologias acerca de matérias fertilizantes de eficiência aumentada ou melhorada com a liberação controlada e focando no revestimento, visando identificar os principais países detentores da tecnologia em análise e sua evolução ao longo dos anos, bem como os principais depositantes.

A julgar pelas observações das evoluções de depósito dos fertilizantes, uma generalização pertinente é que a uréia, principalmente di-uréia, uréia-formaldeído e inibidores são possíveis focos de investimentos em P&D, devido as suas propriedades e composições.

Entre os maiores depositantes mundiais é notória a participação de empresas, a exemplo da SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO localizada na China, a CHISSO CORP no Japão e a SHANDONG ZHENGDA BIOLOGIC ENGINE também localizada na China.

A liberação lenta ou controlada se destacou como uma tecnologia promissora relativa a revestimento em fertilizante, no qual a diferença básica da controlada para lenta é quando os fatores dominam a taxa, o padrão e a duração são bem conhecidos no tempo (controlada) e as condições climáticas que não podem ser prevista no tempo (lenta).

O desenvolvimento dos fertilizantes tem sido demonstrado nas patentes que refere-se a Inibidores de nitrificação, melhoramento com compostos a base de ureia, anti-aglutinantes, contra quebra para evitar a pulverização dos fertilizantes, aumento da dureza, aumento da fluidez na linha produtiva, liberação lenta, liberação controlada com diferentes revestimentos (a exemplos os poliméricos, biodegradáveis, resinas epóxis modificadas e/ou associados com multicamada), biocontrole.

REFERÊNCIAS

AKITA PREFECTURE; CHISSO CORP (Japão). Murakami Akira; Chikami Yoshihiro. **Evaluation method for coated fertilizer, and quality control method for coated fertilizer.** JP2004299925, 28 de outubro de 2004.

Alemanha. **Process for the Production of Condensation Products from Urea and Aldehydes.** NL6704064, 18 de setembro de 1967.

ALLEY, M. M.; CAMPBELL, R.; FRAME, W. H.; WHITEHURST, B. M.; WHITEHURST, G. B. In Vitro Evaluation of Coatings to Control Ammonia Volatilization from Surface-Applied Urea. **Agronomy journal**, 2012.

BASF AG (Alemanha). Meixner Hubert; Utecht Jens; **Amphiphile Pflanzpolymerisate auf Basis von N-Vinylcarbonsureamid-Einheiten enthaltenden Pflanzgrundlagen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.** PT944657, 31 de julho de 2002.

BASF AG (Alemanha). **Process for crystallising urea.** GB674496, 20 de julho de 1949.

CHISSO CORP (Japão). Ashihara Michiyuki; Chikami Yoshihiro. **Coated granular fertilizer having degradable coating film.** JPH1025180, 27 de janeiro de 1998.

CHISSO CORP (Japão). Ashihara Michiyuki; Chikami Yoshihiro. **Degradable type coated granular fertilizer.** JPH1025179, 27 de janeiro de 1998.

CHISSO CORP (Japão). Fujita Toshio; Sakamoto Atsushi. **Coated granular product, agricultural product, cultivating method and soil.** JP2000109388, 18 de abril de 2000.

CHISSO CORP (Japão). Fujita Toshio; Yoshida Shigemitsu; Matsuoka Hideaki. **Granulation of urea.** JPH0138102, 16 de janeiro de 1980.

CHISSO CORP (Japão). Kasahara Yuki; Yoshida Shigemitsu. **Coated granule, formula fertilizer using the same and culture of crop.** JP2000313687, 14 de novembro de 2000.

CHISSO CORP (Japão). Kimoto Shigetoshi; Ogami Susumu; Harada Noriaki; Sakamoto Atsushi. **Seedling-raising medium containing granular fertilizer.** JP2006187273, 20 de julho de 2006.

CHISSO CORP (Japão). Kimoto Shigetoshi; Sakamoto Atsushi. **Coated organic granular fertilizer.** JP2007238427, 20 de setembro de 2007.

CHISSO CORP (Japão). **Sigmoid elution type coated granular fertilizer.** JP2007145693, 14 de junho de 2007.

FAN LINGCHAO; SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO; WAN LIANBU; XIE YUHONG; YU BING. (China). Wan Lianbu; Yu Bing; Fan Lingchao; Xie Yuhong. **Alkyd resin emulsion -**

sulfur multilayer-coated controlled release fertilizer and production thereof. WO2009143655, 03 de dezembro de 2009.

FISONS LTD (Grã-Bretanha). Whynes Allan Leonard. **Urea-formaldehyde resin fertilizer compositions.** GB789075, 28 de agosto de 1954.

GANDEZA, A. T.; SHOJI, S.; YAMADA, I. Simulation of crop response to polyolefin coated urea: I. Field dissolution. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 55, p. 1462, 1991.

HERCULES POWDER CO LTD (Grã-Bretanha). O'donnell James M. **Temperature control process for making urea-formaldehyde resin fertilizers.** GB875907, 23 de setembro de 1959.

HUTCHINSON, C.; LIVINGSTON-WAY, P.; MELDRUM, J.; SIMONNE, E.; SOLANO, P. Testing of controlled release fertilizer programs for seep irrigated Irish potato production. **Journal Of Plant Nutrition**, 2003.

LIU, M.; LU, S.; NI, B. Novel Multinutrient Fertilizer and Its Effect on Slow Release, Water Holding, and Soil Amending. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2012.

NOVEX RT (Hungria). **Reactive tenside soil conditioners.** Vad Janos; Bartha Bela; Nadasy Miklos; Dobozy Otto; Mate Ferenc; Kovacs Miklos; Kolcsei Marton; Karacsonyi Nee Spindler Eva. US3954436, 07 dezembro 1972.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Gao Yiwu; Li Zhiguo; Xu Shuban; Chen Hongkun. **Special controlled-release fertilizer for biological control of soil-borne diseases of watermelons, and preparation method and application of fertilizer.** CN103172447, 21 de dezembro de 2012.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). HENGGUANG WANG; HENGXING XUN; LI YANG; LIANBU WAN; WENLI RUI. **Special-purpose control-release fertilizer for foliage plant spathiphyllum and preparation method thereof.** CN101239858, 13 de agosto de 2008.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Jianqiu Chen; Lingchao Fan; Yuhong Xie; Guangtao Li. **Urethane resin-coated controlled release fertilizer.** CN101759497, 20 de novembro de 2009.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Li Ling; Chen Deqing; Cao Yingying; Li Xianglong. **Biological disease-prevention controlled-release ginger additional fertilizer, and preparation method and application thereof.** CN102887790, 24 de outubro de 2012.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Lianbu Wan; Min Zhang; Yiwu Gao; Rongxia Li; Feng Liu. **Long-acting special-purpose control-release fertilizer for peony and preparation method thereof.** CN100491298, 10 de março de 2008.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Lianbu Wan; Xiaoyi Zhang; Hengjun Xu. **Apparatus for continuously producing coated controlled release fertilizer.** CN201284294, 28 de outubro de 2010.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO (China). Xu Shuban; Chen Hongkun; Xun Hengxing; Li Guangtao. **Biological disease prevention insect prevention and nutrient controlled release type flower planting fertilizer and preparation method and application thereof.** CN102942419, 28 de novembro de 2012.

SHANDONG KINGENTA ECO ENG CO; XIE YUHONG; WAN LIANBU; FAN LINGCHAO; LI LI; LI GUANGTAO; XU SHUBAN (China). Xie Yuhong; Wan Lianbu; Fan Lingchao; Li Li; Li Guangtao; Xu Shuban. **A controlled-release fertilizer coated by alkyd resin emulsion-wax and preparation method thereof.** WO2009143654, 3 de dezembro de 2009.

SHANDONG ZHENGDA BIOLOG ENGINE (China). Gao Yiwu; Li Yang; Lianbu Wan ; Nianlei Hou; Yuxiao Li. **Whole process regulating and controlling special control-release fertilizer for helianthus and preparation method thereof.** CN101234931, 06 de agosto de 2008

SHANDONG ZHENGDA BIOLOG ENGINE (China). Lianbu Wan; Bing Yu; **Alkyd resin emulsion-sulphur composite coating release-controlling fertiliser and method for preparing same.** CN101289354, 22 de outubro de 2008.

SHANDONG ZHENGDA BIOLOG ENGINE (China). Yuhong Xie; Lianbu Wan; **Alkyd resin emulsion-wax composite coating release-controlling fertiliser and method for preparing same.** CN101289353, 22 de outubro de 2008.

TRENKEL, M. E. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture in Agriculture. **Published by the International Fertilizer Industry Association (IFA)**, 2010.