

LUIS CARLOS TESSARO

**PREPARAÇÃO DE FERTILIZANTE POTÁSSICO
DE LIBERAÇÃO LENTA A PARTIR
DE REJEITOS DE XISTO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração "Ciência do Solo", Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

1998



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-CIÊNCIA DO SOLO
C.P. 2959, FONE 041-2545464 R157, FAX 041-2523689 CURITIBA PR 80.035-050
E-mail: pccisolo@agrarias.ufpr.br

PARECER

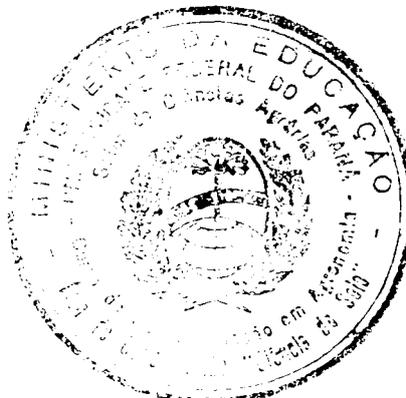
Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **LUIS CARLOS TESSARO**, com o título: "**Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto**" para obtenção do grau de Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo" do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação com média **10,0** - conceito "**A**" completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo"**.

Secretaria do Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Área de Concentração "Ciência do Solo", em Curitiba 04 de novembro de 1998.


Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, Presidente.


Prof. Dr. Diniz Gomes Traghetta, Iº Examinador.


Profa. Dra. Beatriz Monte Serrat Prevedello, IIº Examinador.



Aos meus pais pelo carinho, amor, dedicação, confiança e apoio prestados em todas as etapas da minha vida.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração "Ciência do Solo", pela oportunidade da realização deste trabalho.

A todos os professores do curso de pós-graduação pelos ensinamentos, críticas e sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Solos pelos auxílios prestados.

Ao Henrique Porto Alegre (PETROBRÁS-SIX) pela presteza nas informações, bem como pelo fornecimento das matérias-primas com as quais foi possível realizar este trabalho.

Ao Sr. Osnildo do LAC/COPEL - UFPR pela realização das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).

Aos Professores Ireneo Denicoló e Irineu Mazzaro do GORXI - UFPR pela análise dos dados de Difração de raios-X (DRX) e ao técnico Elias pela aquisição destes.

Ao Professor Fernando Wypych - UFPR/DQ pela aquisição, análise e discussão dos dados de análise térmica (AT).

Ao Professor Mangrich pela dedicação, orientação, amizade, confiança, entusiasmo, incentivo e críticas. Um exemplo de pesquisador e docente.

À Betânia, Cristina, Etelvino, Kátia e Wagner, colegas que enriqueceram o período de mestrado através de um bom convívio, bem como auxiliaram com sugestões e críticas.

À professora Maria Angeles Lobo Recio UFPR/DQ pela disposição e auxílio prestado.

Aos colegas do departamento de Química: Ademir, Ângelo, Cláudia, Jonas, Lenise, Elisete, Ricardo e Sônia pelo agradável convívio.

Às agências de fomento CAPES e CNPq/PIBIC-UFPR pela bolsa de mestrado e apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Aos meus pais pelo enorme apoio e incentivo constante.

À Márcia Regina Ráo pelas críticas, sugestões e revisões do manuscrito.

E especialmente à Magda, minha esposa, grande companheira com quem tive a oportunidade de compartilhar alguns dos melhores momentos de minha vida, principalmente pela paciência, dedicação, apoio, incentivo, carinho e compreensão.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
I INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
I. 1 INTRODUÇÃO	1
I. 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
I. 2 . 1 O XISTO.....	3
I. 2 . 2 ORIGEM DO XISTO	5
I. 2 . 3 OCORRÊNCIAS DE XISTO	7
I. 2 . 3 . 1 NO MUNDO.....	7
I. 2 . 3 . 2 NO BRASIL.....	7
I. 2 . 4 FORMAÇÃO IRATI.....	9
I. 2 . 5 POTÁSSIO.....	16
I. 2 . 6 FERTILIZANTES.....	19
II MATERIAIS E METODOLOGIA.....	25
II . 1 MATERIAIS.....	25
II . 2 METODOLOGIA.....	26
II . 3 EQUIPAMENTOS.....	29
II. 3 . 1 ANÁLISE TÉRMICA (AT)	29
II. 3 . 2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)	29

II. 3 . 3 ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	29
II.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)	30
II. 3.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA).....	30
III RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
III. 1 ANÁLISE TÉRMICA - AT.....	31
III. 2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	38
III. 3 ESPECTROSCOPIA DE IVTF.....	44
III. 4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ (DRX).....	54
III. 5 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	67
IV. CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Folhelho pirobetuminoso.....	4
Figura 2 - Localização geográfica dos depósitos de xisto no Brasil.....	8
Figura 3 - Ocorrência da Formação Irati.....	10
Figura 4 - Distribuição das camadas da Formação Irati.....	12
Figura 5 - Processo PETROSIX.....	14
Figura 6 - Curva de análise térmica do calxisto.....	34
Figura 7 - Curva de análise térmica dos finos de xisto.....	35
Figura 8 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 1.....	35
Figura 9 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao fertilizante 2.....	36
Figura 10 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao fertilizante 3.....	36
Figura 11 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao fertilizante 4.....	37
Figura 12 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao fertilizante 5.....	37
Figura 13 - Espectro de RPE do calxisto.....	40
Figura 14 - Espectro de RPE dos finos de xisto.....	40
Figura 15 - Espectro de RPE do fertilizante 1.....	41
Figura 16 - Espectro de RPE do fertilizante 2.....	42
Figura 17 - Espectro de RPE do fertilizante 3.....	42
Figura 18 - Espectro de RPE do fertilizante 4.....	43
Figura 19 - Espectro de RPE do fertilizante 5.....	43
Figura 20 - Espectro de infravermelho do calxisto.....	47

Figura 21 - Espectro de infravermelho dos finos de xisto.....	47
Figura 22 - Espectro de infravermelho do calxisto tratado.....	48
Figura 23 - Espectro de infravermelho dos finos de xisto tratado.....	48
Figura 24 - Detalhes do espectro de finos de xisto tratado.....	49
Figura 25 - Espectro de infravermelho do fertilizante 1, 900°C.....	50
Figura 26 - Espectro de infravermelho do fertilizante 2, 900°C.....	51
Figura 27 - Espectro de infravermelho do fertilizante 3, 900°C.....	51
Figura 28 - Espectro de infravermelho do fertilizante 4, 900°C.....	52
Figura 29 - Espectro de infravermelho do fertilizante 5, 900°C.....	52
Figura 30 - Difratoograma de raios-X dos finos de xisto.....	57
Figura 31 - Difratoograma de raios-X do calxisto.....	57
Figura 32 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 1, sintetizados a 500 e 600°C.....	58
Figura 33 - Difratoogramas de raios-X do fertilizante 1, sintetizados a 700, 800 e 900°C.....	59
Figura 34 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 2, 500°C.....	60
Figura 35 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 2, 600.C.....	60
Figura 36 - Difratoogramas de raios-X do fertilizante 2, 700, 800 e 900°C.....	61
Figura 37 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 3, sintetizados a 500 e 600°C.....	62
Figura 38 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 3; 700, 800 e 900°C.....	63
Figura 39 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 4, sintetizados a 500 e 600°C.....	63
Figura 40 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 4; 700, 800 e 900°C.....	64
Figura 41 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 5, 900°C.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos gerados diariamente pelo processo Petrosix.....	15
Tabela 2 - Composição química das matérias-primas: calxisto e finos de xisto.....	25
Tabela 3 - Dados de difração obtidos por (Hughes - 1966) e deste trabalho.....	66
Tabela 4 - Composição do produto final obtido, Fertilizante 5.....	68
Tabela 5 - Resultados das análises de solubilidade do produto final, Fertilizante 5, nos seus teores totais	69

RESUMO

A preocupação mundial com a escassez dos recursos naturais não renováveis é cada vez maior. Nesse contexto, adquirem importância os elementos e compostos químicos indispensáveis à produção agrícola, como os fertilizantes. No caso do Brasil a preocupação ainda é maior pois determinados compostos, como o KCl, dependem quase que exclusivamente de importações para atender a demanda pelos agricultores; 90% de todo o KCl consumido é proveniente de importação, somente 10% é de produção nacional. O crescimento da população e da produção industrial fazem com que se aumente a produção de alimentos e produtos industrializados, para atender a demanda. Como consequência direta, há um aumento na produção de resíduos industriais bem como intensificação dos cultivos nas áreas agrícolas, predispondo a uma maior degradação dos solos, favorecendo a diminuição da fertilidade destes. A manutenção da estrutura e da fertilidade dos solos, bem como a preservação ambiental, são pontos fundamentais para a agricultura e a indústria moderna. A produção de um silicato de potássio e magnésio para ser utilizado como um fertilizante de liberação lenta de potássio usando rejeitos do processo (PETROSIX) de industrialização do xisto, finos de xisto, calxisto e K_2CO_3 para complementar a quantidade estequiométrica de potássio, foi estudada. Dados de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV) da mistura mostraram queima da matéria orgânica em $\pm 350^\circ C$ assim como outras reações de decomposição e formação entre 400° e $800^\circ C$. Após esta temperatura não é possível observar mais nenhuma reação. Dados de difração de raios-X (DRX) e infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) do produto são apresentados, mostrando serem compatíveis com a presença do silicato meta estável Kalsilita $\alpha-K_2MgSi_3O_8$. A mistura reacional com excesso de calxisto e K_2CO_3 , calcinada à $900^\circ C$ por 180 minutos, produziu um fertilizante silicato de potássio ($\alpha-K_2MgSi_3O_8$) com 23% em termos de K_2O solúvel em uma solução aquosa de 0.1 mol/L de ácido cítrico e 7% em termos de K_2O solúvel em água.

ABSTRACT

The world concern with the shortage of the natural resources didn't renew it is every larger time. In that context, acquire importance the elements and indispensable chemical compositions the agricultural production, as the fertilizers. In the case of Brazil the concern is still larger because certain elements, like KCl, almost depend that exclusively of imports to assist the demand for the farmers. The growth of the population and of the industrial production they do with that increases the production of foods and industrialized products, to assist the demand. As direct consequence has an increase in the production of industrial residues as well as intensification of the cultivations in the agricultural areas, predisposing to a larger degradation of the soils, favoring the decrease of the fertility of these. The maintenance of the structure and of the fertility of the soils, as well as the environmental preservation, are fundamental points for the agriculture and the modern industry. The production of a potassium and magnesium silicate to be used as a slow release potassium fertilizer, using the Brazilian oil shale industrialization (PETROSIX) process rejects, oil shale fines and lime shale, and K_2CO_3 to complement the stechiometric amount of potassium was studied. Thermal gravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) data of the reactional mixture showed burns of the organic matter at ± 350 °C and others decomposition and formation reactions from 400 to 800°C when the process became constant. X-ray diffraction (XRD) and FTIR data of the product are compatible with the presence of the meta-stable silicate kalsilite, $\alpha-K_2MgSi_3O_8$. The reaction mixture, with lime shale and K_2CO_3 in excess, calcined at 900°C for 180 minutes, produced a potassium silicate fertilizer with 23% 0.1 mol/L citric acid soluble K_2O but 7% water soluble K_2O .

I - INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 - INTRODUÇÃO

O crescimento da população, tanto brasileira quanto mundial, demanda uma maior produção de gêneros agrícolas e também de produtos industrializados. Em decorrência desse aumento de consumo e do uso de técnicas inadequadas, há elevação na produção de resíduos industriais e de degradação dos solos. A manutenção da estrutura e da fertilidade dos solos, bem como a preservação ambiental, são pontos fundamentais para a agricultura e a indústria moderna.

Dar destino aos resíduos da indústria é um desafio. Pesquisas nesta área têm sido desenvolvidas em vários países e com os mais variados tipos de técnicas. O vinhoto, subproduto da industrialização da cana-de-açúcar, é utilizado como fertilizante na produção de pastagens (VETTERLE, 1985). Cinzas de usinas termoelétricas servem de matéria-prima para a preparação de fertilizantes (TOKUNAGA, 1991). O lodo de esgoto, que é um sério problema das grandes cidades, é estudado visando a sua utilização como fertilizante agrícola (MELO et al., 1994; SILVA et al., 1998; TAKAMATSU e MANGRICH, 1997).

É crescente a preocupação mundial com a escassez dos recursos naturais não renováveis. Nesse contexto, adquirem importância os elementos e compostos químicos indispensáveis à produção agrícola, que possam ser obtidos e preparados a partir de rejeitos de outros processos industriais. A necessidade de intensificação dos níveis de fertilização dos solos eleva as perdas de nutrientes com pequena capacidade de fixação por lixiviação.

O processo de consolidação da tecnologia Petrosix, para a industrialização do xisto pela PETROBRÁS em São Mateus do Sul completou-se em 1991, quando entrou em operação o Módulo Industrial (MI) em plena escala. As atividades de mineração e industrialização do xisto são reconhecidamente impactantes ao meio ambiente, especialmente no que se refere à degradação dos solos, geração de resíduos e alterações na qualidade das águas naturais (PORTO ALEGRE, 1995).

A exploração em escala comercial acarretou maior movimentação dos materiais, através da mineração a céu aberto, promovendo a degradação de cerca de 3 hectares por mês, produzindo diariamente cerca de 7.800 t de xisto que geram os seguintes resíduos do processo: calcário dolomítico do xisto (calxisto) 8.000 t, finos de xisto 1.500 t e outros subprodutos.

Baseado no exposto acima, o objetivo deste trabalho é o de aproveitar os rejeitos da industrialização do xisto, calxisto e finos de xisto, misturados com uma fonte de potássio, para a preparação de um fertilizante potássico de liberação lenta; caracterizando-o através das técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), análise térmica (AT), difração de raios-X de pó (DRX), ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

I.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.2.1 - O XISTO

A palavra ou prefixo xisto (do grego: schistos) em si, quer dizer apenas divisão ou dividido. Em geologia o termo caracteriza grupos de rochas de origens diferentes, mas que se apresentam na natureza em forma estratificada, dividida (Figura 1). A nomenclatura correta para o xisto brasileiro seria “folhelho pirobotuminoso”, pelo fato de se tratar de uma rocha sedimentar com camadas impregnadas de matéria orgânica e que necessita de aquecimento para liberação de gás e óleo (COSTA NETO, 1971).

DUNCAN (1967) definiu o folhelho betuminoso como sendo uma rocha de granulação fina, normalmente laminada, contendo matéria orgânica da qual quantidades apreciáveis de petróleo podem ser extraídos por aquecimento.



Figura 1 - Folhelho pirobetuminoso.(Fonte: PETROBRÁS)

Segundo SUGUIO (1994) os folhelhos betuminosos podem ser divididos em carbonáticos e silicosos. O folhelho betuminoso carbonático contém alta porcentagem de carbonatos, sendo mais precisamente descrito como calcário; os carbonatos mais comumente presentes nessas rochas são: calcita e dolomita, misturados com quantidades variáveis de silte e querogênio. O folhelho betuminoso silicoso apresenta além do querogênio, complexo macromolecular orgânico insolúvel nos solventes orgânicos usuais, outros componentes principais como o quartzo e o feldspato de granulação fina e minerais de argila. As rochas são normalmente de cores castanho-escuro a preta e finamente laminadas.

O termo “xisto”, embora geologicamente impróprio, tem sido largamente utilizado para designar rochas sedimentares com elevado conteúdo de matéria orgânica, na forma de querogênio, disseminado em sua matriz mineral. No Brasil, a rocha que contém tais características é um folhelho de cor cinza-escuro, cuja nomenclatura geológica correta

conforme já citado acima, é folhelho pirobotuminoso. A matéria orgânica confere ao xisto um potencial energético que pode ser aproveitado através de processos industriais, como o de retortagem e combustão (BIGARELLA, 1971).

Para fins de aproveitamento do querogênio, a característica mais significativa é a presença abundante de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos. É a faixa de peso molecular e as estruturas destas cadeias orgânicas que permite que se obtenha gasolina, querosene etc, de um óleo de xisto obtido por pirólise direta da rocha.

O xisto é um material que além de complexo é heterogêneo, e isto é assim tanto em relação às várias localidades onde são encontrados, quanto dentro de uma mesma formação, e neste caso, tanto em profundidade quanto em extensão (COSTA NETO, 1971).

1.2.2 - ORIGEM DO XISTO

As rochas oleígenas originaram-se pela deposição conjunta de sedimentos de matéria orgânica em ambiente anaeróbio de águas estagnadas. Isto ocorreu devido à existência de abundante fauna que consumiu o oxigênio dissolvido nas águas. A matéria orgânica foi convertida por processos bacterianos e químicos durante o soterramento das camadas, num polímero complexo, o querogênio, que contém pequenos teores de nitrogênio e oxigênio. Os principais ambientes de deposição de xistos são grandes lagos, mares de águas rasas e pântanos (SUGUIO, 1994).

A hipótese mais aceitável para o ambiente de sedimentação da Formação Irati foi formulada por BEURLIN (1953), citado por PADULA, (1968). A retirada dos gelos que recobriam a bacia durante o período do Carbonífero Superior levou a região a sofrer acomodações eustáticas, que propiciaram incursões de água salgada em vários pontos.

Formou-se, assim, uma bacia marinha intracontinental, com salinidade reduzida em virtude de ligações estreitas e rasas com o oceano. Reinavam então condições sapropélicas, proliferando peixes, lagartos e colônias de algas. Esses organismos, depositados juntamente com os sedimentos finos trazidos pelos rios, viriam a originar os folhelhos e calcários da Formação Irati. Posteriormente, com a seqüência dos movimentos eustáticos, a bacia tornou-se menos profunda e começou a sedimentação não betuminosa dos folhelhos da Formação Serra Alta.

Fazendo uma caracterização detalhada das estruturas de hidrocarbonetos presentes nas amostras de xisto de São Mateus do Sul, AFONSO et al.(1994) concluíram que apresenta um baixo grau de maturidade, o meio deposicional foi do tipo lacustre e os sedimentos tinham uma origem dominante em algas.

CARVALHAES & CARDOSO (1986) observaram uma maior ocorrência de hidrocarbonetos na faixa de C_{10} - C_{20} (cadeias de 10 a 20 átomos de carbono) do que na faixa de C_{20} - C_{36} , bem como a pequena concentração de alcanos lineares em relação a ramificados, no xisto da Formação Irati. Esses autores concluíram que houve uma contribuição principalmente de algas e microorganismos à biomassa sedimentar, encontrando confirmação morfológica em análises microscópicas da matéria orgânica deste xisto, baseados também em outros estudos (BIGARELLA, 1971). O fato sugere uma sedimentação em formações rasas, que deu condições favoráveis ao desenvolvimento e acumulação de algas fotossintéticas.

Análises geoquímicas do xisto de São Mateus do Sul indicam que o conteúdo orgânico é originário predominantemente de restos de algas e vegetais aquáticos (COSTA NETO et al., 1978; CORREA DA SILVA & CORNFORD, 1985).

I.2.3 - OCORRÊNCIAS DE XISTO

I.2.3.1 - NO MUNDO: Foram registradas ocorrências de xistos de diferentes composições minerais e idades em vários países do mundo, como: África do Sul, Alemanha, Argentina, Austrália, Brasil, Canadá, Chile, China, Espanha, Estados Unidos, Estônia, França, Inglaterra, Itália, Rússia e Suécia (DE ANDRADE, 1953). Em função da competitividade econômica com o petróleo proveniente de poços, somente países como o Brasil, a Estônia e a China desenvolvem atividades para o aproveitamento dos recursos de xisto para obtenção de óleo e gás combustível (POPP, 1981).

A Estônia possui extensas e ricas jazidas de xisto, cobrindo uma superfície de 1.830 quilômetros quadrados. Naquele país a exploração visa a geração de energia elétrica, calor e para fins industriais. A reserva total é superior a 6 bilhões de toneladas. Diante do seu teor médio em óleo que é de 20% aproximadamente, aquele País é apontado como o mais rico do mundo neste mineral (DE ANDRADE, 1953; OIL SHALE, A SCIENTIFIC-TECHNICAL JOURNAL, 1998).

I.2.3.2 - NO BRASIL : Reservas de xisto ocorrem em diversos estados brasileiros, (Figura 2). As do Amazonas e Pará são do período Devoniano. As do Maranhão, Ceará, Alagoas e Bahia são do período Cretáceo. As dos estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo até a fronteira do Brasil com o Uruguai, atravessando os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, compõem os depósitos de xisto da chamada Formação Irati, que são do Período Permiano. São importantes também as reservas de xisto Terciário do Vale do Paraíba, no estado de São Paulo. Nem todos esses xistos são passíveis de exploração comercial em

vista do porte reduzido dos depósitos, apesar de possuírem características próprias para a exploração (PADULA, 1968).

LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS DEPÓSITOS



Figura 2 - Localização geográfica dos depósitos de xisto no Brasil. (Fonte: PETROBRÁS – julho/97).

I.2.4 - FORMAÇÃO IRATI

A Formação Irati apresenta uma faixa de ocorrência com a forma aproximada de um grande S, que começa no estado de São Paulo e se prolonga até a fronteira Brasil-Uruguaí (Figura 3).

A Formação Irati tem por limite inferior a Formação Palermo, composta de siltitos, folhelhos silticos e arenitos finos; e por limite superior a Formação Serra Alta, constituída de folhelhos cinza-claros a cinza-escuros (PADULA, 1968).

Os folhelhos da formação Irati se constituem na maior reserva brasileira de matéria orgânica fóssil, e têm concentrado a maioria dos estudos, tanto de natureza acadêmica quanto tecnológica, sobre xistos betuminosos no Brasil (CARVALHAES E CARDOSO, 1986). O exemplo mais importante de estudos tecnológicos é o desenvolvimento do processo Petrosix (VARISCO, 1971) que permite recuperar por retortagem sob a forma de óleo, cerca de 30% do carbono presente nos xistos, além de importantes quantidades de enxofre de alto grau de pureza.

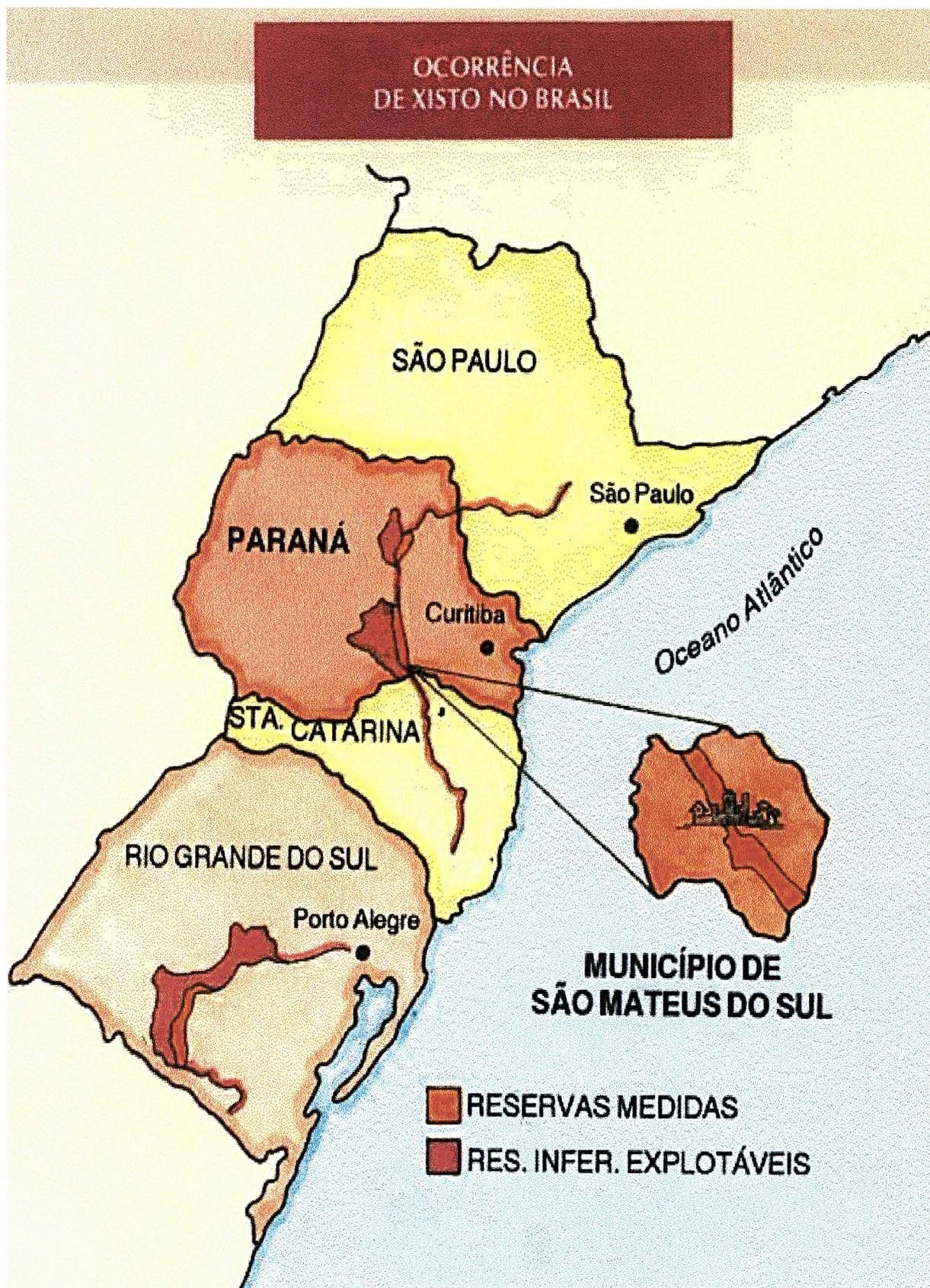


Figura 3 - Ocorrência da Formação Irati.(Fonte: PETROBRÁS)

Do Rio Grande do Sul até São Paulo, os folhelhos pirobetuminosos não guardam idêntica distribuição dentro da Formação Irati. Principalmente na região de São Mateus do Sul - Irati, esta Formação é composta de duas camadas de folhelhos pirobetuminosos, com espessura média de 6,5 e 3,2 metros, respectivamente, para a 1ª e a 2ª camadas (Figura 4).

A espessura média da Formação Irati é de aproximadamente 25 metros, sendo que em muitas localidades não ultrapassa 10 metros enquanto que em outras pode atingir de 30 a 35 metros (MENDES & PETRI, 1971).

Ao microscópio, os folhelhos pirobetuminosos revelam-se como rocha constituída, essencialmente de um complexo argiloso, associado a matéria orgânica não-betuminosa (querogênio). A matéria orgânica, de coloração castanho-clara a quase negra, acha-se intimamente associada a argila micácea microcristalina, indicando que ambas foram depositadas em tempo simultâneo (PADULA, 1968).



Figura 4 - Distribuição das camadas da Formação Irati.(Fonte: PETROBRÁS).

Dessa forma, desde 1954 a PETROBRÁS vem trabalhando para o aproveitamento do xisto brasileiro, através do desenvolvimento e consolidação de tecnologia própria, o processo Petrosix, (Figura 5). A reserva medida conta com 2 bilhões de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 bilhões de toneladas de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre só na formação Irati (POPP, 1981; TIRANDO ÓLEO DE PEDRA , 1998).

Em 1967 foi iniciada a construção da Usina Protótipo do Irati (UPI), em São Mateus do Sul - PR. Produziu o primeiro óleo em 1972 e operou como unidade de pesquisa até 1980. Nesse período comprovou a viabilidade técnica do processo Petrosix, testando equipamentos e levantando dados básicos para projetos de usinas industriais. A partir de 1980 passou a operar como unidade comercial. Concluído o desenvolvimento do processo Petrosix, os esforços da usina voltaram-se, a partir de 1982, para a produção. Também intensificaram-se as pesquisas voltadas ao desenvolvimento de processos para o aproveitamento dos finos de xisto, do xisto retortado e calxisto.

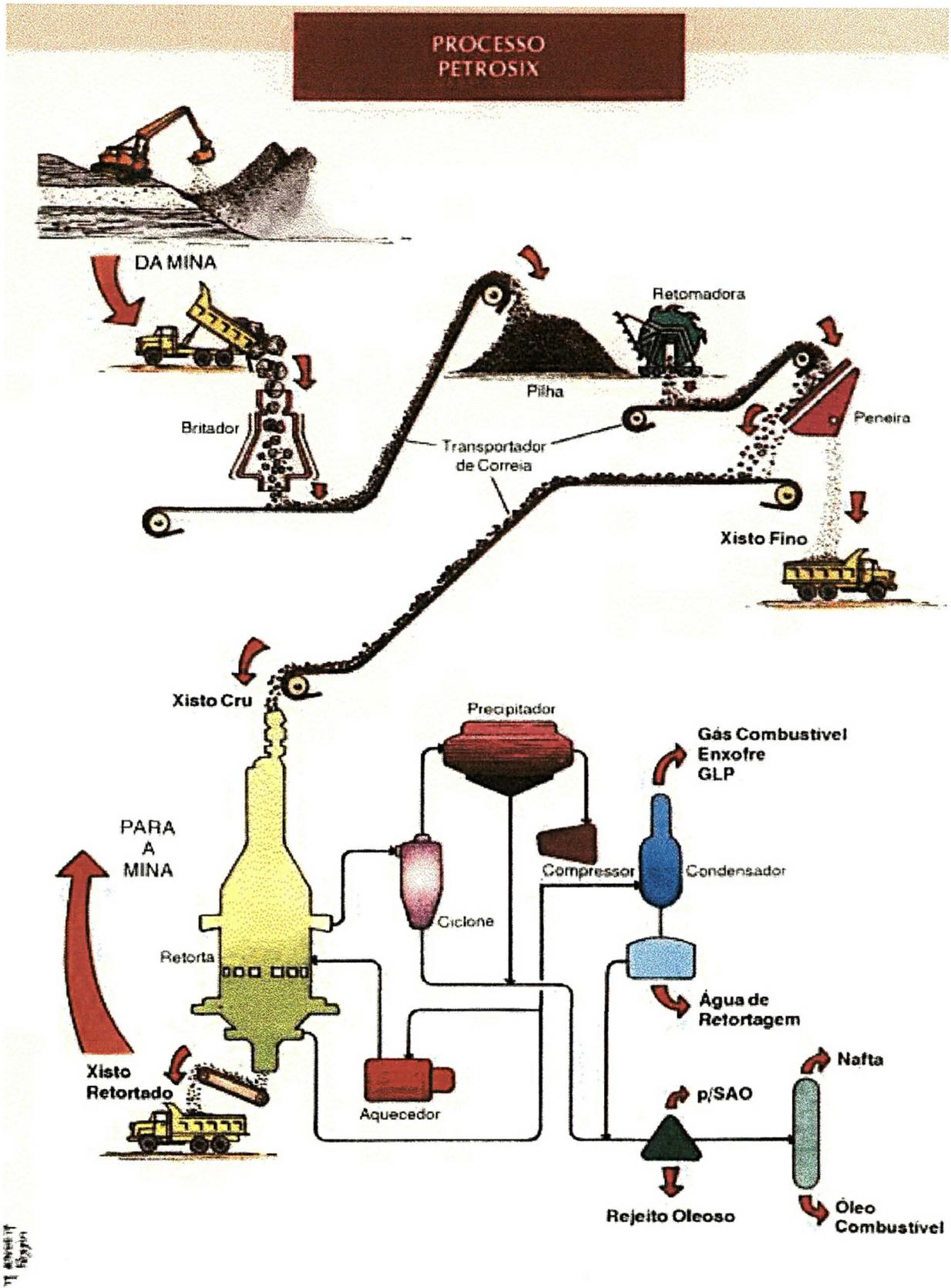


Figura 5 - Processo PETROSIX.(Fonte: PETROBRÁS)

Com a entrada em operação do Módulo Industrial, em dezembro de 1991, concluiu-se a última etapa de consolidação da tecnologia Petrosix. Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento em São Mateus do Sul, são processadas diariamente 7.800 toneladas de xisto que geram os seguintes produtos, conforme Tabela -1. A produção de 8.000 t/dia de calxisto ocorre devido este calcário dolomítico se encontrar na camada intermediária entre as duas camadas de xisto, uma vez que a camada mais profunda de xisto é a mais rica em óleo (Figura 4).

Tabela 1 - Produtos gerados diariamente pelo processo Petrosix.

Óleo Combustível.....	480 t.
Nafta Industrial.....	90 t.
Gás Combustível.....	120 t.
Gás Liquefeito.....	45 t.
Enxofre.....	75 t.
Calxisto.....	8.000 t.
Xisto Fino.....	1.500 t.
Xisto Retornado.....	6.600 t.
Água de Retortagem.....	300 m ³

I.2.5 - POTÁSSIO

O potássio existente no solo é classificado em quatro categorias conforme a sua disponibilidade para as plantas: a) como elemento estrutural dos minerais (feldspatos e micas); b) não trocável, ou seja, fixado principalmente nos minerais de argila 2:1 (argila da família das ilitas); c) trocável, adsorvido aos colóides do solo; d) na solução do solo, (LOPES, 1982).

Em muitos solos a soma do potássio trocável com o da solução do solo fica em torno de 1% (MALAVOLTA & CROCOMO, 1982). Como o potássio é considerado um macronutriente primário devido a grande absorção pelas plantas, torna-se necessária a realização de adubações freqüentes e em grandes quantidades para o suprimento das culturas com relação a este elemento.

O íon potássio (K^+) é essencial para que as plantas se desenvolvam e completem o seu ciclo biológico. Isso é devido ao fato de que o potássio participa direta e indiretamente de inúmeros processos bioquímicos envolvidos com o metabolismo de carboidratos, como a fotossíntese e respiração; a síntese, translocação e armazenamento de açúcares. É ativador de um grande número de enzimas encontradas nas células vegetais, principalmente dos grupos sintetases, oxidoredutases e desidrogenases, estando diretamente relacionado com os processos de assimilação de CO_2 e de nitrogênio, favorecendo a formação de compostos nitrogenados de alto peso molecular, como as proteínas (MALAVOLTA & CROCOMO, 1982).

A principal fonte de potássio nos adubos formulados é o KCl, e este apresenta solubilidade em água de (60 a 63% em termos de K_2O), portanto em solos que apresentem características como: textura grossa (arenosa), baixa capacidade de troca de cátions (CTC) e

sujeitos a inundação ou irrigação, terão grandes perdas de potássio através da lixiviação, (TISDALE et al., 1992).

Em um experimento com a cultura do café, FRANCO & MEDINA, (1960) avaliaram a lixiviação de potássio em uma terra roxa e um arenito, após uma adubação superficial com KCl. Coletaram amostras durante 4 anos em diferentes profundidades, avaliando o teor de K trocável e observaram que já no primeiro ano o potássio atingiu a profundidade de 60 - 100 cm e depois de 3 anos o efeito da adição superficial do K já não era mais observado nas diferentes profundidades analisadas.

BRADY (1989) cita que grandes quantidades de potássio são perdidas por lixiviação e a análise das águas de drenagem de solos que tenham sido submetidos a aplicações de fertilizantes comuns deste elemento em grandes quantidades, apresentaram teores elevados de potássio.

SOPRANO E ALVAREZ (1989), com o objetivo de verificar as perdas de íons através da água de lixiviação (760 mm - por oito meses), em solos tratados com diferentes sais de cálcio (CaCO_3 , CaSO_4 e CaCl_2), observaram que grandes perdas de K ocorreram em todos os tratamentos, sendo que as maiores perdas (63% do adicionado) foram verificadas quando se usou cloreto de cálcio (CaCl_2 - 15 cm). Para o CaCO_3 incorporado a 15 cm de profundidade as perdas foram de 48% do total adicionado.

Verificando a lixiviação de íons em solo (Planossolo de textura média) cultivado com arroz irrigado por inundação BELTRAME et al., (1992) observaram perdas de $564 \text{ g ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ de K, para amostragem feita a 50-60 cm, enquanto que a amostragem a 80-90 cm apresentou perdas de $562 \text{ g ha}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ de K. Os autores comentam que as perdas de potássio surpreenderam pela magnitude, mas eram previsíveis, uma vez que o solo apresentava características que favoreciam o processo de lixiviação, como é o caso da baixa CTC.

Recomendam então o parcelamento da adubação potássica, esperando com isso maior eficiência na utilização.

ALVA (1992) conduziu um experimento para verificar a lixiviação de íons provenientes de fertilizantes solúveis e fertilizantes de liberação controlada em um solo arenoso. Observou lixiviação de 87% do potássio de fertilizantes solúveis quando misturados com fontes de nitratos e menos de 30% para fertilizantes de liberação controlada (K_2SO_4 recoberto com um filme plástico).

A perda de 56 kg ha^{-1} de K em área não irrigada e 94 kg ha^{-1} em solos irrigados foi observado por YLÄRANTA et al. (1996), em um solo arenoso cultivado com pastagem e cevada, durante um período de 4 anos. Esses autores concluíram que a irrigação causou um substancial aumento na lixiviação de potássio.

OWENS E JOHNSON (1996), trabalhando com colunas de solo areno-argiloso em laboratório, verificaram que a lixiviação do potássio adicionado na forma de KCl foi de 42% do total adicionado. Observaram que o tipo de solo, a quantidade de água (400 mL) usada para a lixiviação e a ausência de plantas tiveram influência no resultado final do experimento.

Estimando a perda de nutrientes por lixiviação em colunas de solos em laboratório, de um Latossolo do estado de Pernambuco, LESSA e ANDERSON (1996) verificaram que a perda de potássio foi de 60 kg ha^{-1} . Concluíram que a lixiviação de potássio representa um importante mecanismo de perda no Latossolo e um forte fator limitante dos ciclos das culturas.

I.2.6 - FERTILIZANTES

Desde a época em que começaram as pesquisas referentes aos fertilizantes industrializados utilizados pelos agricultores, verificou-se que em determinadas condições como, baixa CTC do solo, em solos arenosos e regiões de elevadas precipitações ou irrigações, ocorriam perdas por lixiviação dos elementos constituintes destes fertilizantes, destacando-se entre eles o potássio.

Surgiu então a necessidade de se estudar outras fontes que pudessem fornecer este elemento macronutriente, fundamental para o desenvolvimento de todas as plantas. No Brasil o problema econômico relacionado com a fertilização potássica é mais grave uma vez que quase a totalidade dos fertilizantes potássicos dependem de matéria prima importada. O KCl, o principal sal de potássio utilizado, teve volume de importação em 1997 de 3.462.064 toneladas, correspondendo a 88% do total consumido. Os outros 12% foram de produção nacional (SINDICATO DA INDÚSTRIA DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS NO ESTADO DE SÃO PAULO - 1998).

ILCHENKO e GUIMARÃES (1953), estudaram a possibilidade da utilização agrícola dos foiaitos de Poços de Caldas; os quais predominam os minerais nefelina ($\text{Na}_3(\text{Na,K})[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$), natrolita ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}], 2\text{H}_2\text{O}$), anortoclase ($\text{NaK}_9\text{AlSi}_3\text{O}_8$) e analcita ($\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6], \text{H}_2\text{O}$); como fonte de potássio. Observaram que os mesmos apresentam teores de até 16% em termos de K_2O e que devem ser pulverizados a aproximadamente 300 mesh, para serem empregados com eficiência.

Estudando a disponibilidade de potássio da “Leucita de Poços de Caldas” (KAlSi_2O_6 - 12,6% K_2O) em lavoura de arroz (CATANI e GALLO, 1960), concluíram que a Leucita não apresentou efeito no acréscimo de produção de palha e de grãos de arroz, quando comparado com KCl e em relação à testemunha que não recebeu nenhuma das fontes de potássio.

BOOCK et al. (1960) estudaram a adubação da cultura da batata com diferentes fontes de potássio e observaram que o efeito da Leucita (KAlSi_2O_6 - 12% K_2O) foi praticamente nulo. Também verificando o efeito da Leucita, quando comparada com KCl na lavoura de algodão, em uma terra-roxa-misturada, NEVES et al. 1960, observaram que o efeito da Leucita foi aproximadamente 5% superior quando comparado com a parcela que só recebeu N e P.

AHMED et al. (1963) observaram que fertilizantes encapsulados, ou seja, grânulos recobertos por um filme de polietileno, deram um significativo aumento de produção na cultura do milho. Uma maior recuperação dos nutrientes pelas plantas, principalmente N e P, quando comparados com os fertilizantes não encapsulados, também foi observado.

No Brasil, ou mais restritamente nos estados de São Paulo e Minas Gerais, o aproveitamento de rochas sílico-potássicas, que ocorrem em grandes massas de fácil exploração e transporte, apresentando teor médio da ordem de 10-16% de K_2O , foi estudada por ILCHENKO e GUIMARÃES (1953), conforme citado anteriormente. Porém FELICÍSSIMO Jr. (1966), menciona que esta experiência foi mal sucedida tanto na comercialização como no emprego agrícola, uma vez que as rochas eram somente reduzidas a pó e empregadas como fertilizante nos solos, sem se cogitar da modificação de sua constituição química e mineralógica, já que o produto é insolúvel e, portanto, não disponível em termos de K. Sem se convencer dos resultados obtidos, FELICÍSSIMO Jr. (1966) estudou o aproveitamento destes mesmos silicatos potássicos por meio de fusão em mistura com calcário na razão de 3:1. Concluiu que os estudos tinham similaridade com os realizados na

Inglaterra, onde utilizaram em seus trabalhos experimentais os xistos e a adulária (feldspato quase puro de potássio chegando, às vezes, a conter 30% K_2O).

MALAVOLTA (1967), já citava a importância dos adubos de disponibilidade controlada, enumerando algumas das suas vantagens, como: a) maior eficiência no uso dos nutrientes, reduzindo as perdas por lixiviação ou fixação e evitando a absorção de luxo; b) menor perigo decorrente da aplicação de doses elevadas, ou seja, não há danos as sementes e raízes devido a salinidade c) redução na mão-de-obra; e d) crescimento satisfatório devido ao fornecimento constante de nutrientes. Destacava também que estes fertilizantes podem ser obtidos pelo revestimento de sais solúveis em água por uma membrana, ou uso de sais menos solúveis em água.

LIMA et al. (1969) verificou o emprego de rochas trituradas; micaxisto (3,6% em termos de K_2O), feldspato potássico ($KAlSi_3O_8$ 10,12% em termos de K_2O), cloritaxisto (4,0% em termos de K_2O) e mica muscovita (5,24% em termos de K_2O), comparados com cloreto de potássio na adubação da cana-de-açúcar. Concluíram que todas as rochas promoveram aumentos razoáveis na produção de cana planta, destacando-se, um pouco mais, o cloritaxisto e a mica muscovita, desde que disponíveis nas proximidades da plantação e que não oferecessem dificuldades de mineração.

FUJIMORI (1984), tratando aluminossilicatos por processo hidrotermal, eliminou excesso de sílica, obtendo uma nova estrutura cristalina com menor energia de retenção dos átomos de potássio, o qual não era extraído por água, mas sim por solução aquosa de ácido cítrico a 2%. Este autor sugeriu o aproveitamento do material semi-artificial obtido como adubo potássico. Os materiais formados foram os polimorfos de $KAlSiO_4$: “Kaliofilita” e “Kalsilita”. Quanto a viabilidade comercial deste produto, o autor cita que o fertilizante mais barato é o KCl e que dificilmente aparecerá um produto que seja competitivo enquanto o

comércio for conduzido em função do teor de K_2O adquirido e lançado no solo e não em função de K_2O acumulado no solo (efeito residual) e assimilado pela planta.

A disponibilidade do potássio a partir de vários materiais potássicos, utilizando o arroz como planta indicadora, foi avaliada por NEPTUNE et al. (1980). Os materiais trabalhados foram silicatos de potássio de Poços de Caldas, (polimorfos de $KAlSiO_4$) submetidos a tratamento hidrotérmico, comparados com cloreto de potássio, em um Latossolo Vermelho Escuro (LVe) de textura média. Os autores concluíram que os silicatos de potássio, por serem considerados como fontes de liberação lenta de potássio, oferecem vantagens quando comparados com as fontes solúveis deste elemento. Podem reduzir as perdas por lixiviação, conseqüentemente não haverá fracionamento nas aplicações. Podem evitar um consumo de luxo de potássio pelas plantas, mesmo quando aplicados em doses elevadas, como também o efeito salino que pode prejudicar a germinação e o bom desenvolvimento de certas culturas, estes materiais não acidificam o solo e possuem baixa higroscopicidade por não serem sais (ALLEN & MAYS - 1974; FUJIMORI - 1984).

BOARETTO et al. (1983) avaliaram o efeito da adubação com silicatos de potássio obtidos por tratamento hidrotermal de rochas potássicas, na cultura do tomateiro, comparando com cloreto de potássio. Concluíram que as produções de frutos comerciais são estatisticamente iguais quando se utiliza cloreto de potássio ou materiais com silicatos de potássio obtidos por tratamento hidrotermal. Todos os materiais potássicos estudados elevaram os teores de potássio trocável do solo para níveis médios a altos, mostrando a viabilidade de serem utilizados como fertilizantes potássicos.

CHATZOUZIS & VALKANAS (1995) avaliaram o crescimento de alface com o uso de condicionador de solo, fertilizante de liberação lenta e fertilizante solúvel em água. Concluíram que a combinação do condicionador de solo com o fertilizante de liberação lenta

promoveu um aumento significativo estatisticamente na produção de matéria seca em alface, em relação as plantas que cresceram somente com a aplicação de fertilizante solúvel em água, em um solo de textura média.

Em um estudo comparativo, entre pó de granito e KCl, na adubação de trevo e centeio, realizado em casa de vegetação, em solos podzolicos CORONEOS et al.(1996) observaram que os teores de potássio nos tecidos das plantas foram altos para as duas fontes, indicando que ambas as espécies respondem bem também ao granito.

DAVIS (1996) avaliou o fornecimento de potássio aplicado em pré-plantio por um fertilizante de liberação lenta (Multi-cote, 9-0-32) comparado ao KCl, na cultura do algodão. Concluiu que o fertilizante de liberação lenta tem um grande potencial para reduzir deficiência de potássio e aumentar a produção de algodão em solos com alto potencial de produção, mas com baixa capacidade de suprimento de potássio.

Zeólitas preenchidas com K também podem servir como um tipo de FLL(Fertilizante de Liberação Lenta). Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma capacidade de troca de cátions (CTC) variando entre 100 e 300 cmol/dm³. Estudando o efeito das zeólitas preenchidas com fontes de potássio e fósforo no cultivo de Crisântemo, WILLIAMS and NELSON (1997) observaram que os teores de potássio no tecido da planta foram tão altos quanto os obtidos com o tratamento com potássio fornecido por NPK, evidenciando que o potássio foi liberado em quantidades suficientes pela zeólita, resultando em ótimo crescimento da planta sem qualquer aplicação adicional.

Misturando cinzas de carvão, hidróxido de potássio, hidróxido de magnésio ou calcário dolomítico e carvão pulverizado, (TOKUNAGA, 1991), sintetizou um FLL. Os dois principais minerais de silicato de potássio neste fertilizante, identificados por difração de raios-X foram, K_2MgSiO_4 e $K_2AlFe_2Si_2O_8$. Através de incubação em dois solos durante 8 semanas sob

diferentes condições de umidade, o FLL preparado foi testado comparativamente com o cloreto de potássio, quanto a condutividade elétrica, pH e concentrações de potássio extraídas em água e ácido cítrico aquoso a 2%. O autor observou que o cloreto de potássio diminuiu o pH do solo e aumentou a condutividade elétrica, enquanto que o silicato de potássio tendeu para aumentar o pH e muito pouco a condutividade.

YAMADA et al. 1994), sintetizaram um fertilizante de silicato de potássio de liberação lenta, usando cascas de arroz como fonte de SiO_2 , calcário dolomítico como fonte de CaO/MgO e K_2CO_3 como fonte de potássio. Concluíram que os compostos de silicatos formados na temperatura de 800°C , após 20 minutos de queima, foram K_2CaSiO_4 e K_2MgSiO_4 , apresentando solubilidade de 24,4% em termos de K_2O em solução aquosa 0,5 mol/L de HCl, 17,5% em termos de K_2O em solução aquosa de ácido cítrico 0,1 mol/L e 3,1% em termos de K_2O solúvel em água.

II - MATERIAIS E METODOLOGIA

II.1 - MATERIAIS

Os materiais utilizados como matéria-prima para a síntese do fertilizante de liberação lenta de potássio foram os seguintes:

CALXISTO: rocha carbonatada, geologicamente denominada de marga dolomítica, existente entre as duas camadas de xisto da Formação Irati (Figura 4). Constitui-se na fonte de SiO_2 , e magnésio sob a forma de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, como mostram os resultados da Tabela - 2.

FINOS DE XISTO: corresponde ao xisto cru rejeitado pelo Processo PETROSIX por não apresentar as condições granulométricas exigidas (Figura 5). É o material fornecedor, principalmente de fonte de calor pela queima da matéria orgânica, de sílica (SiO_2) e pequenas proporções de magnésio e potássio além de micronutrientes importantes como: Cu(62 mg/kg), Fe_2O_3 (9,2%) e Mo (7,6 mg/kg). Como combustível sólido, trata-se de um material com poder calorífico de (1300 kcal/kg). Possui ainda teor de enxofre relativamente alto; cerca de 4%, (CAPUDI, 1990). Sua especificação quanto aos principais componentes químicos estão descritos na Tabela - 2.

CARBONATO DE POTÁSSIO (K_2CO_3): um sal de especificação pró-análise (P.A.), com 99% de pureza.

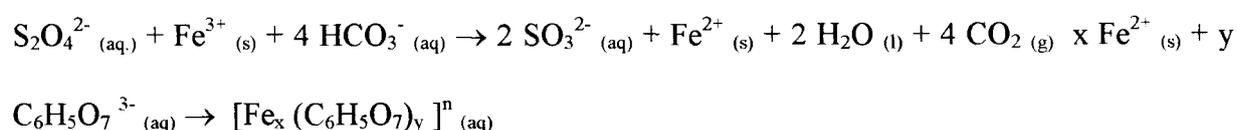
Tabela 2 - Composição química das matérias-primas: calxisto e finos de xisto.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO
Calxisto	33,79%	4,40%	2,74%	0,69%	17,78%	10,1%
Finos de Xisto	43,93%	13,70%	10,72%	1,54%	2,74%	1,86%

II.2 - METODOLOGIA

Foram testadas inicialmente duas granulometrias das matérias-primas utilizadas (0,25 e 0,062 mm). Uma parte das matérias-primas (calxisto e finos de xisto) sofreu tratamento para eliminação de óxidos de ferro. Como as matérias-primas não contém a quantidade estequiométrica necessária de potássio para a obtenção do fertilizante, utilizou-se K_2CO_3 como uma fonte adicional.

As matérias-primas usadas na síntese das amostras denominadas de Fertilizante 1 e 2, foram submetidas a um tratamento para eliminação da matéria orgânica, utilizando-se o método da H_2O_2 (água oxigenada) e eliminação dos óxidos de ferro livre pelo método ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (CAMARGO et al.,1986). O princípio do tratamento das matérias-primas consiste em: a solução tampão de acetato de sódio pH 5,0, remove carbonatos e satura as argilas com íon sódio, facilitando-lhes a dispersão; a leve acidez do meio favorece a oxidação da matéria orgânica pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em meio tamponado (bicarbonato pH 7,0), o ferro é reduzido pelo ditionito e complexado pelo citrato, permanecendo em solução, conforme as reações:



Existem duas razões para extrair o ferro das matérias-primas. A primeira é que com as remoções da ferridrita, hematita, goetita e lepidocrocita, (JACKSON et al. 1950), consegue-se a concentração de argilominerais, favorecendo a sua orientação preferencial ao serem submetidos à análise por difração de raios-X. E o segundo motivo é que o ferro como Fe^{3+} dificulta as análises por RPE, por apresentar interações dipolares magnéticas ocupando praticamente todo o espectro.

Quantidades estequiométricas de K_2CO_3 , como fonte de potássio, calcisto e finos de xisto, como fontes de Mg e Si, necessárias para a obtenção do silicato com fórmula da Kalsilita, $\alpha-K_2MgSi_3O_8$, foram calculadas e pesadas. O calcisto e o finos de xisto foram homogeneizados à seco, para em seguida adicionar-se a quantidade necessária de K, na forma de uma solução aquosa de K_2CO_3 a 44%. A seguir, o material sob a forma de uma suspensão pastosa, “lama”, permaneceu um certo período em banho-maria para eliminação de excesso de água até a formação de material mais consistente. Posteriormente a mistura foi seca em estufa para, em seguida, ser moída em gral de porcelana e peneirada. Pequenas amostras desse material foram submetidas a AT (Figura - 8, pág. 35).

Os resultados da AT mostraram que as reações de formação dos compostos ocorrem a partir de aproximadamente $500^\circ C$. Portanto as temperaturas utilizadas na síntese foram de: 500, 600, 700, 800 e $900^\circ C$. Após estes testes, os produtos foram sintetizados em forno mufla em temperaturas variando de 500 a $900^\circ C$. O período de calcinação foi de 180 minutos nas diversas temperaturas testadas.

Inicialmente foi feita análise por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) das matérias-primas, calcisto e finos de xisto, para saber as suas composições químicas (Tabela - 2, pág. 25). A EAA serviu também para caracterizar o produto final obtido (Fertilizante 5 - $900^\circ C$) que foi extraído conforme metodologia da Association of Official Analytical Chemist - AOAC (1990), da seguinte maneira:

1 - Solubilidade em solução aquosa de HCl 0,5 mol/L e solução aquosa de ácido cítrico 0,1 mol/L.

Um grama de produto calcinado, pulverizado e seco foi colocado em um erlenmeyer de 250 mL. Depois foram colocados 150 mL de solução aquosa de HCl 0,5 mol/L ou ácido cítrico 0,1 mol/L. A solução foi agitada por uma hora em 30 - 40 rpm, em um agitador

vertical. Imediatamente após o período de agitação a solução foi filtrada através de papel de filtro. Após a filtração o volume foi completado com água deionizada até a marca do balão volumétrico. Amostras desta solução foram analisadas por EAA.

2 - Solubilidade em água.

Um grama de produto calcinado, pulverizado e seco, foi colocado em um erlenmeyer de 250 mL. Depois foram colocados 200 mL de água deionizada e agitados por uma hora em 30 - 40 rpm. Imediatamente após o período de agitação a solução foi filtrada através de papel de filtro. Após a filtração o volume foi completado com água deionizada até a marca do balão volumétrico(250 mL). Amostras desta solução foram analisadas por EAA.

Após a mistura das matérias-primas, e o aquecimento do material nas diferentes temperaturas (500 à 900°C) , foram obtidas as amostras, assim denominadas:

Fertilizante 1: Granulometria de 0,25 mm e matérias-primas tratadas para eliminação dos óxidos de Fe.

Fertilizante 2: Granulometria de 0,062 mm e matérias-primas tratadas para eliminação dos óxidos de Fe.

Fertilizante 3: Granulometria de 0,25 mm e matérias-primas não tratadas.

Fertilizante 4: Granulometria de 0,062 mm e matérias-primas não tratadas.

Fertilizante 5: Granulometria de 0,062 mm, matérias-primas não tratadas e com excesso de calxisto e K_2CO_3 , além do calculado pelo equilíbrio estequiométrico.

II.3 - EQUIPAMENTOS

II.3.1 - ANÁLISE TÉRMICA(AT)

As medidas de Análise Térmica foram feitas em aparelho Netzsch Gerätebau modelo STA 409 série EP, com varredura de 20° a 950°C, em atmosfera estática de ar, com velocidade de aquecimento 5°C/minuto em cadinhos de Al₂O₃ com volume de 0,085 ml. As massas das amostras eram 15 a 20 mg, antes da calcinação, com leituras simultâneas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (CDV).

II.3.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ (DRX)

As análises de difração de raios-X de pó foram efetuadas em um difratômetro Rigaku, utilizando radiação CuK α (40 kV , 20 mA) com velocidade de varredura de 1 grau/min. Para a interpretação dos resultados obtidos foi consultado o “INDEX AND SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA FOR MINERALS” (1965).

II.3.3 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

As análises de RPE foram realizadas em espectrofotômetro BRUKER ESP 300E, em banda X (aproximadamente 9,5 GHz), à temperatura ambiente, usando frequência de modulação de 100 kHz.

II.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (IVTF)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foram registrados em um espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB₁₀₀ utilizando-se pastilhas de KBr, as quais foram obtidas por prensagem de misturas preparadas de 1 mg de amostra para 99 mg de KBr de grau espectroscópico. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

II.3.5 - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

As análises por espectrofotometria de absorção atômica foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer, modelo 4100.

III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1 - ANÁLISE TÉRMICA – AT

As técnicas de análise térmica (AT) baseiam-se na medida de mudanças nas propriedades químicas e/ou físicas de uma substância em função da temperatura (BASSET et al., 1981).

Algumas vantagens da AT sobre outras técnicas analíticas são: as amostras podem ser estudadas sobre uma ampla variação de temperatura usando-se vários programas de aquecimento. Quase todas as formas físicas da amostra (sólido, líquido ou gel) podem ser acomodadas em uma variedade de cadinhos. É requerida pequena quantidade de amostra (0,1 µg - 10 mg). A atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada e o tempo necessário para completo experimento varia de minutos à horas (BROWN, 1988).

A análise termogravimétrica (TG) é uma modalidade de AT onde pode-se acompanhar a variação da massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia sua temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante) (EWING, 1972).

A análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) é outra forma da AT pela qual se pode acompanhar as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado. Com aquecimento constante, qualquer transição ou qualquer reação termicamente induzida na amostra será registrada como um pico para cima nas reações endotérmicas (que absorvem energia na forma de calor), ou uma depressão, reações exotérmicas (que liberam energia na forma de calor) (EWING, 1972).

Os resultados são apresentados sob a forma de uma curva de descrição do processo; na abcissa do gráfico avalia-se a temperatura na qual a transição térmica em causa ocorreu. Na

ordenada pela TG tem-se os percentuais de perda de massa, dos quais pode-se avaliar o percentual correspondente a cada pico.

Segundo TAN et al. (1986), a análise de CDV, pertence também ao grupo de análises chamado de *calorimetria*. Na CDV a amostra e o material de referência são aquecidos lado a lado em uma taxa constante, e o fluxo de calor diferencial (em milicalorias por segundo), entre a amostra e a referência, é registrado como uma função do tempo ou da temperatura.

Durante o processo de aquecimento, mudanças endotérmicas e exotérmicas podem ocorrer na amostra. Para manter a temperatura da amostra igual a do material de referência ou do forno, energia térmica é adicionada para a amostra quando uma mudança endotérmica ocorre e subtraída da amostra quando uma transição exotérmica ocorre. A energia que entra ou que sai da amostra é exatamente equivalente em magnitude a energia absorvida ou envolvida nas transições, (TAN et al., 1986).

Em todas as curvas de CDV estudadas neste trabalho (páginas 34 - 37) observam-se picos endotérmicos centrados até um máximo de 130°C, que correspondem a perda de água adsorvida e também água líquida (FONSECA et al., 1984; SANTOS, 1989). No intervalo entre 130°C e 200°C, picos endotérmicos são observados nas figuras 8, 9, 10, 11 e 12, correspondentes a perda de água de coordenação de cátions (SANTOS - 1989). Picos exotérmicos no intervalo entre 250°C e 500°C são observados para todas as amostras:

- a) no calcisto, figura 6, estes picos correspondem à queima da matéria orgânica;
- b) nos finos de xisto, figura 7, os picos são provenientes da queima de matéria orgânica e oxidação da pirita (FeS_2), juntamente com combustão da matéria orgânica, respectivamente, conforme os resultados encontrados por GRIM & ROWLAND (1944) e COSTA NETO et al. (1977).

ROTH et al. (1993) observaram através de análise térmica a queima do carvão com dois picos exotérmicos. Concluíram que o primeiro se tratava de material orgânico de cadeia alifática e o segundo de material orgânico de cadeia aromática.

BURCHILL et al. (1990), também trabalhando com carvão, observaram através da análise térmica dois picos exotérmicos 360°C e 512°C. Concluíram que esses picos exotérmicos são referentes a queima de matéria orgânica e oxidação da pirita, respectivamente; c) nas misturas reacionais preparadas, dois comportamentos típicos são observados; 1) queima em apenas uma etapa dando somente um pico exotérmico (Figuras 8, 9 e 12); 2) queima em duas etapas com dois picos exotérmicos (Figuras 10 e 11).

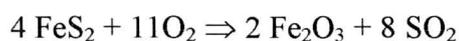
Este comportamento diferenciado é explicado da seguinte maneira. Nas figuras 8 e 9, as matérias-primas foram tratadas previamente para a eliminação de matéria orgânica e óxidos de ferro. Com a eliminação de parte dos óxidos de ferro que recobrem as argilas, parte da matéria orgânica não eliminada pelo tratamento com H₂O₂ fica mais exposta favorecendo a sua queima em apenas uma etapa. Há que se considerar a granulometria das amostras e também o efeito de diluição quando comparado com as matérias-primas, no caso da pirita.

Na figura 10 são observados dois picos exotérmicos, o primeiro correspondendo a queima de matéria orgânica e o segundo a oxidação da pirita, conforme já explicado anteriormente.

Para o calcisto, figura 6, observa-se um pico endotérmico bastante intenso centrado em 745,6°C, que corresponde a descarboxilação do calcário dolomítico e calcita em seus respectivos óxidos, (COSTA NETO et al., 1977; CARANGELO et al., 1987). Nas figuras 8 a 12, este pico correspondente ao calcário dolomítico e a calcita, está menos intenso e deslocado para uma temperatura mais baixa em função da diluição do calcisto pelos finos de xisto e K₂CO₃ adicionados.

Para o calxisto a perda de massa total foi de 27%. No intervalo entre 200 e 550°C a perda é de 4,4% referente a queima da matéria orgânica, porém a maior perda de massa (19,8%), ocorreu após a temperatura de 550°C, referente ao fenômeno de descarboxilação do calcário dolomítico e da calcita.

Nos finos de xisto a perda de massa total foi de 17,3%, porém a maior perda (13,8%) ocorreu no intervalo de 200 à 550°C, referente a queima da matéria orgânica e oxidação da pirita com a liberação de CO₂ e SO₂, respectivamente.



Na Figura 12 a grande diferença observada, quando comparada com as Figuras 10 e 11, é que perde uma porcentagem maior de sua massa (10,4%) no intervalo entre 550 e 950°C. Esta perda maior se justifica pelo excesso de calxisto adicionado a esta amostra, portanto a perda é referente a saída de CO₂ da calcita, do calcário dolomítico e do K₂CO₃.

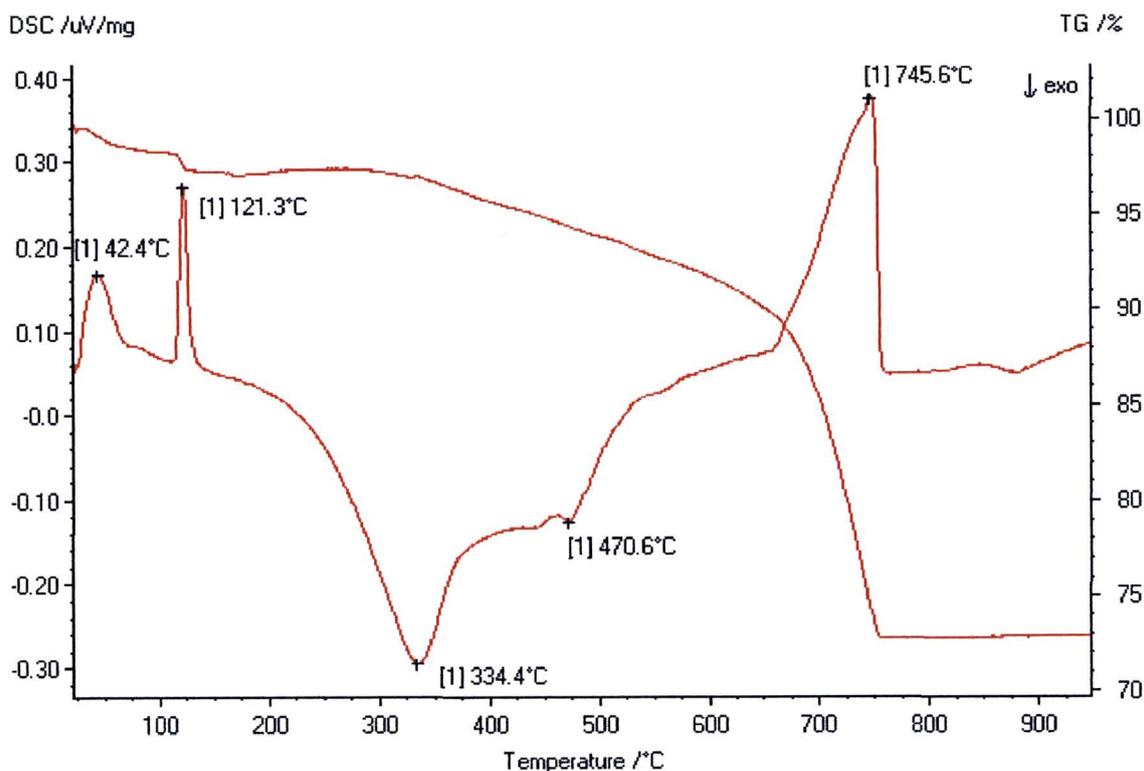


Figura 6 - Curva de análise térmica do calxisto.

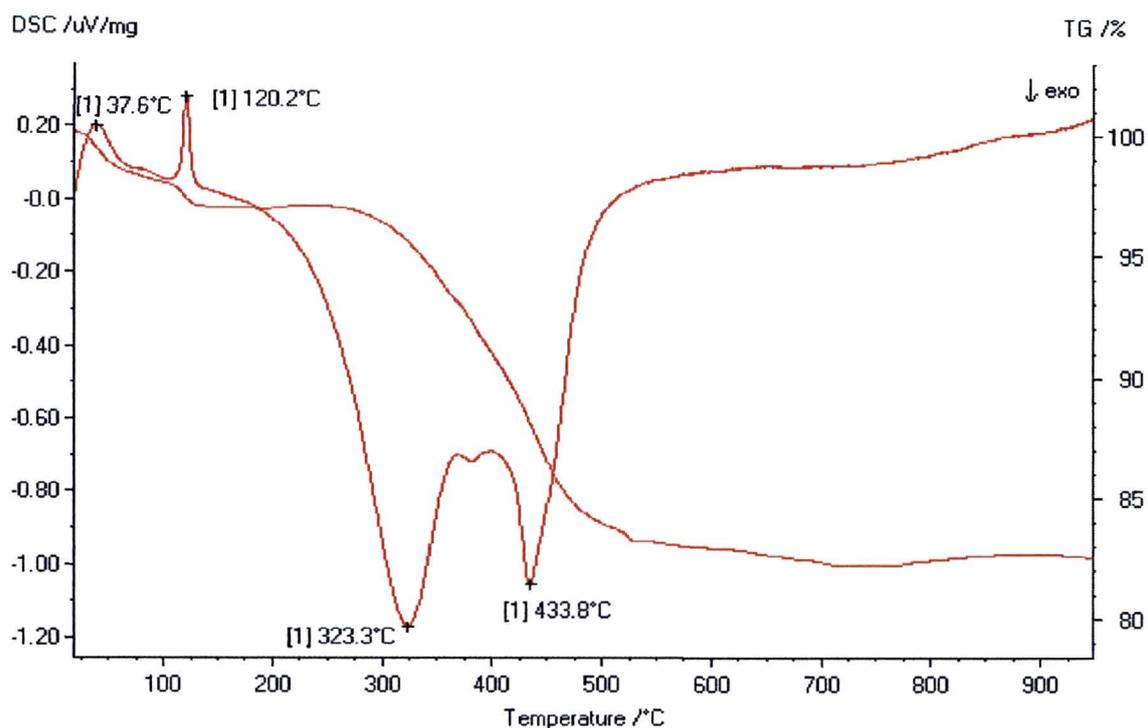


Figura 7 - Curva de análise térmica dos finos de xisto.

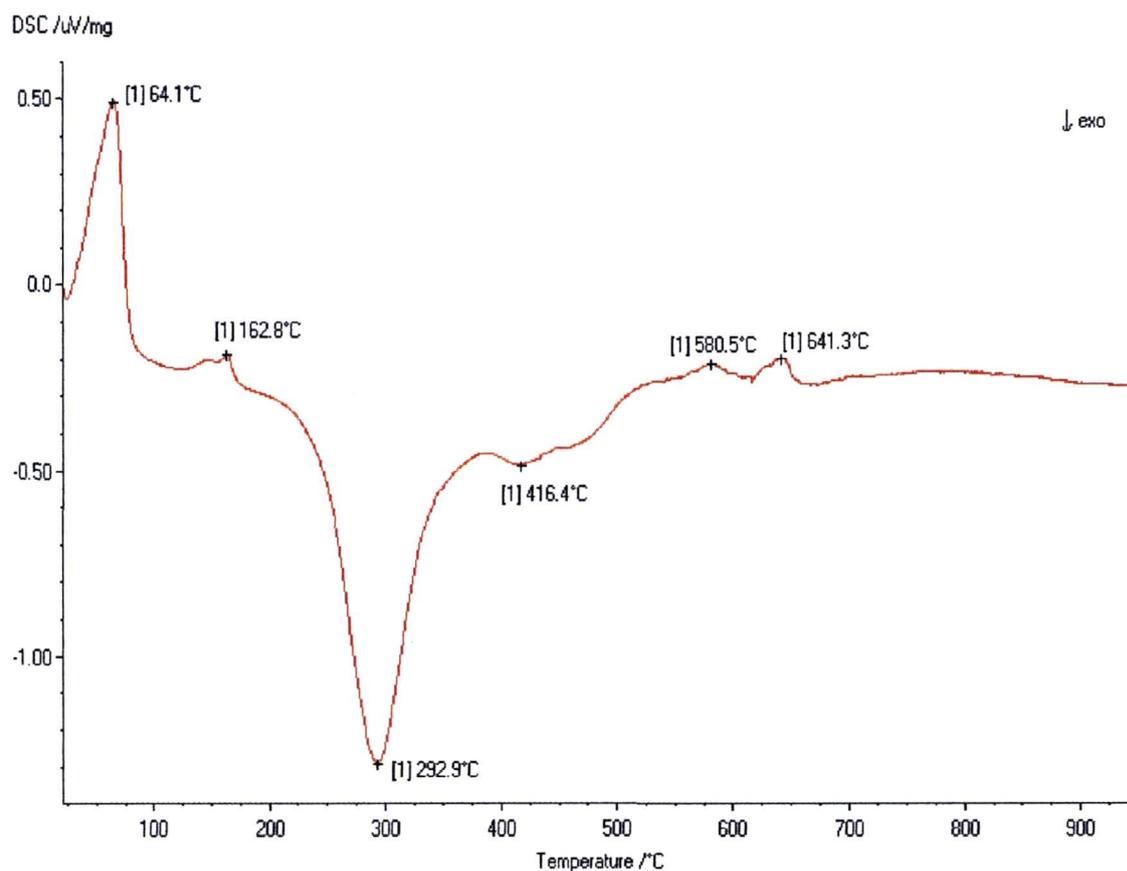


Figura 8 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 1.

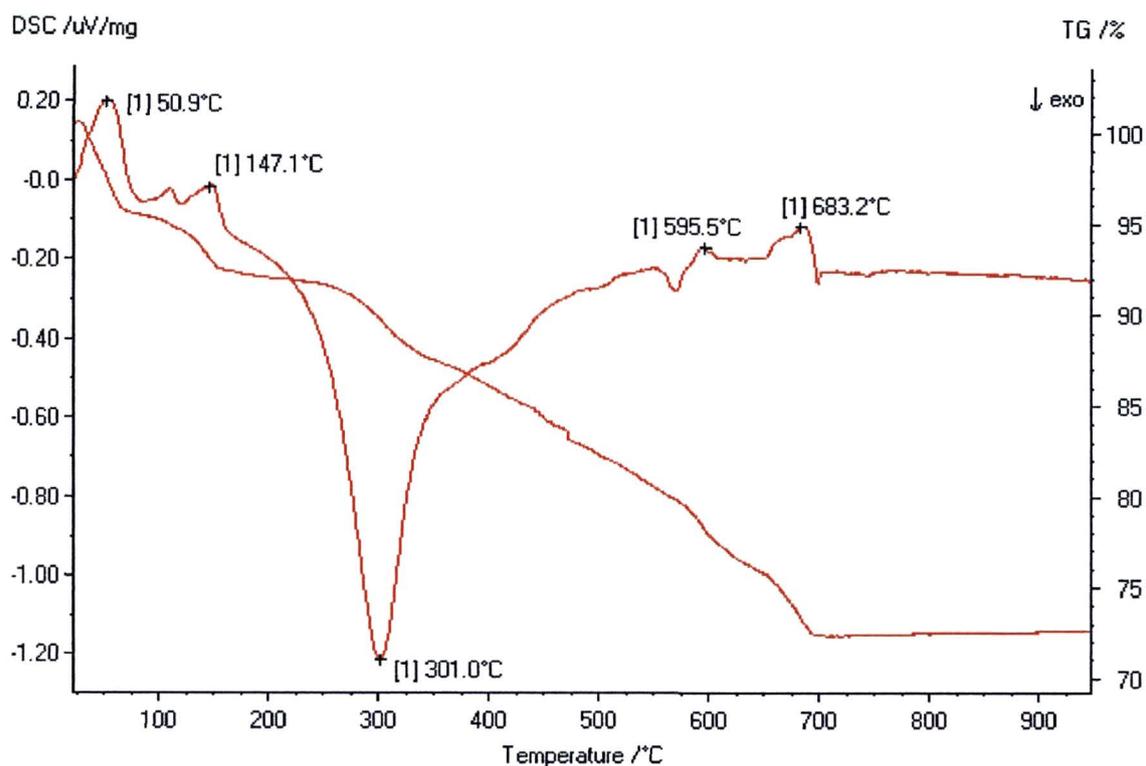


Figura 9 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 2.

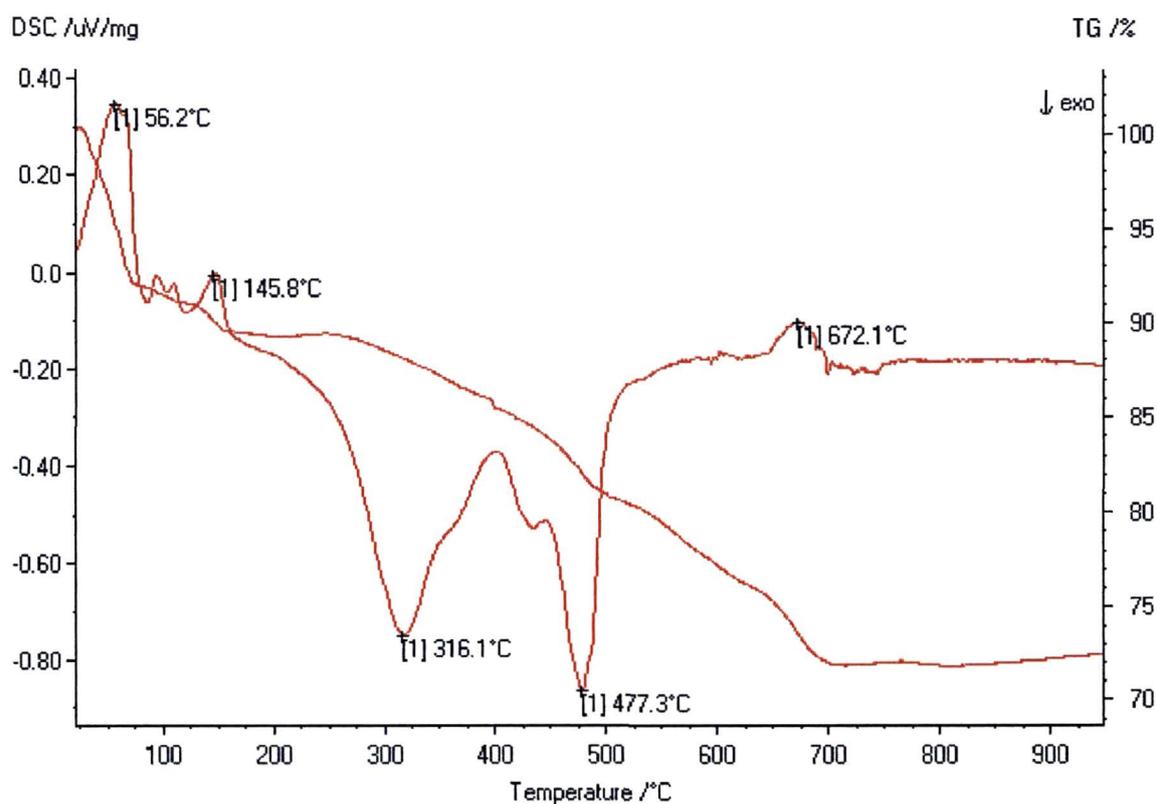


Figura 10 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 3.

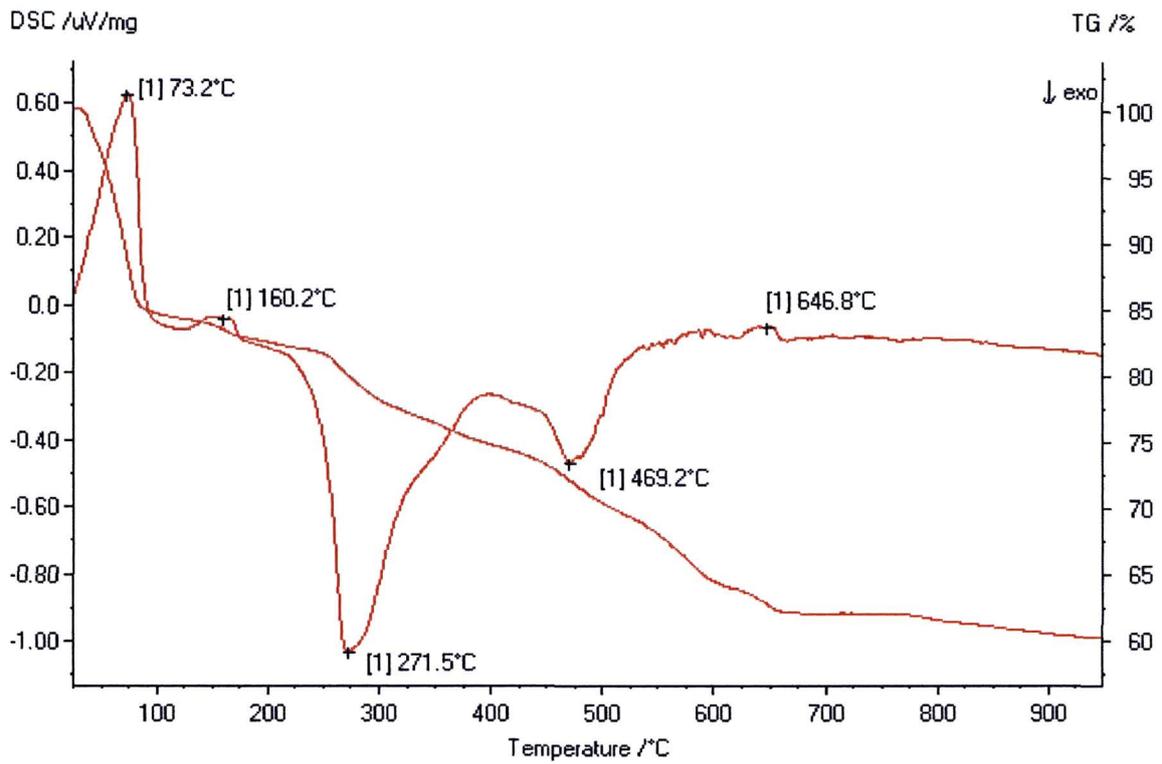


Figura 11 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 4.

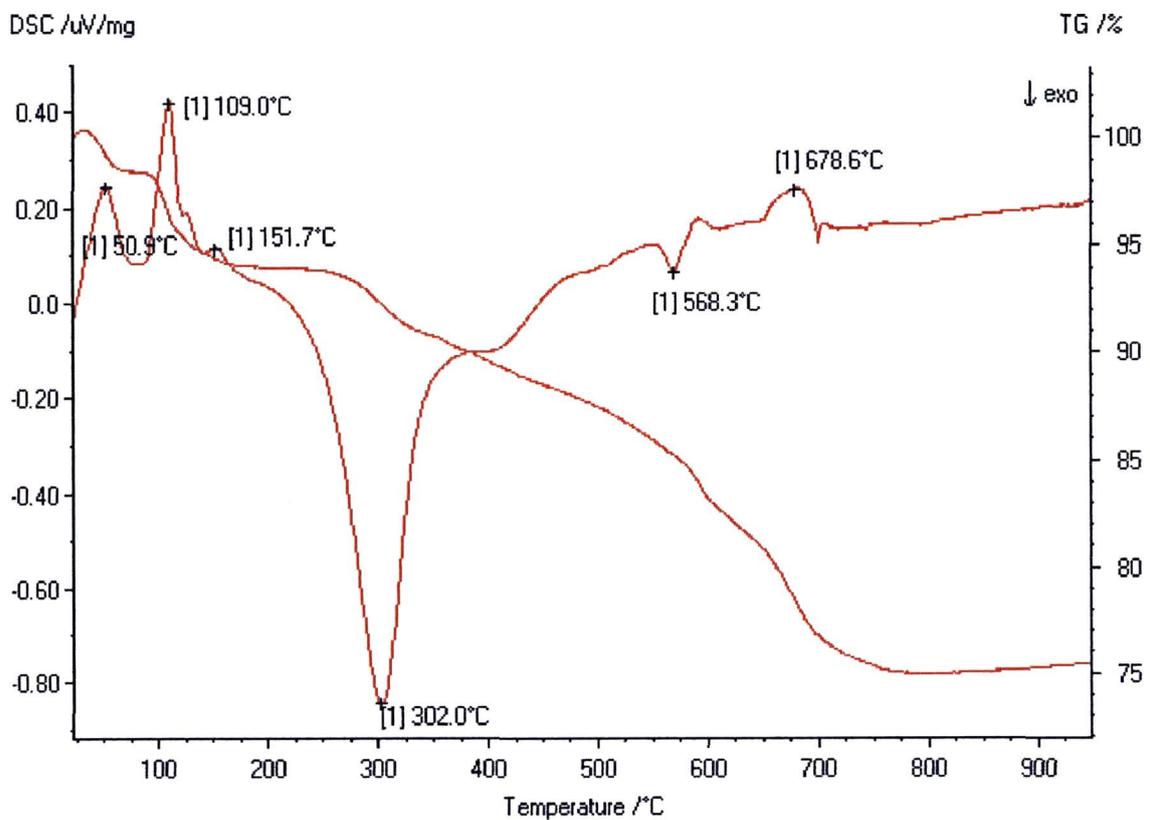


Figura 12 - Curva de análise térmica da mistura reacional que deu origem ao Fertilizante 5.

III. 2 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A técnica de RPE é um ramo da espectroscopia no qual a radiação, na frequência de microondas é absorvida por moléculas, íons ou átomos que tenham elétrons com spins desemparelhados, ou seja, centros paramagnéticos. Esta técnica é baseada na detecção de elétrons desemparelhados e caracterização de seu ambiente químico, tanto para materiais sólidos como líquidos (GOODMAN & HALL, 1994). Substâncias diamagnéticas (que possuem todos os elétrons emparelhados), não podem ser detectadas por RPE e não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas. A RPE portanto se aplica para compostos dos metais das várias séries de transições e para radicais livres (NOVOTNY, 1997).

É uma técnica extremamente sensível e sob condições favoráveis o limite de detecção para centros paramagnéticos encontra-se no intervalo de 10^{11} a 10^{12} spins g^{-1} , o que equivale a concentrações de parte por bilhão (ppb) da espécie paramagnética.

Da equação básica da espectroscopia de RPE tira-se o seu principal parâmetro de identificação (análise) das espécies paramagnéticas que é o fator g

$$h\nu = g \beta H$$

$$g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

onde, h é a constante de Planck, ν é a frequência das microondas empregadas pelo espectrômetro de RPE. No outro membro da equação, β é o chamado magneton de Bohr, ou momento magnético do elétron e H é o campo magnético fornecido pelo espectrômetro de RPE (MANGRICH, 1997).

Outro parâmetro importante na análise por RPE é a constante A , denominada de interação hiperfina, que é a separação entre linhas de um multiplete da mesma espécie química. A constante A é medida em Gauss (G) ou em cm^{-1} e indica, por exemplo, a força de campo ligante sob o qual está um determinado íon paramagnético micronutriente, como o Mn^{2+} ou Cu^{2+} (MANGRICH et al., 1998).

A figura 13 mostra o espectro de RPE do calcisto, onde se observa a presença de um pico de baixa intensidade correspondente a íons de Fe^{3+} em sítio octaédrico com distorção rômica ($g= 4,34$), um sexteto de linhas com $g= 2,00$ e $A= 90$ G, correspondente a íons Mn^{2+} em campo ligante fraco e de esfera externa e uma linha central ($g = 2,002$), entre a terceira e a quarta linhas do Mn^{2+} , referente a um radical livre da matéria orgânica. Esta linha central é consequência de radical livre de estruturas orgânicas estabilizadas dentro do folhelho que foi produzido pelo fenômeno de intrusão de diabásio que aconteceu na Formação Irati (SOUSA et al. - 1987; SOUSA et al. - 1997).

Na Figura 14, o espectro de RPE dos finos de xisto mostra a presença de íons de Fe^{3+} adjacentes a íons Al^{3+} em estruturas octaédricas com distorção rômica ($g= 4,37$), e íons Fe^{3+} adjacentes a íons M^{2+} , provavelmente íons Mg^{2+} , em um sítio mais simétrico que a estrutura rômica ($g= 3,56$). Observa-se também a presença de um sexteto de linhas de íons Mn^{2+} ($g = 2,00$ e $A= 92$ G) agora bem menos intenso, assim como uma linha correspondente a um radical livre de matéria orgânica ($g = 2,002$ e $\Delta H = 5$ G) agora mais intensa. A linha mais intensa de radical livre orgânico, quando comparada com a linha similar menos intensa da amostra de calcisto, é consequência do maior teor de matéria orgânica na camada de xisto. A origem do radical livre orgânico é semelhante ao da amostra de calcisto.

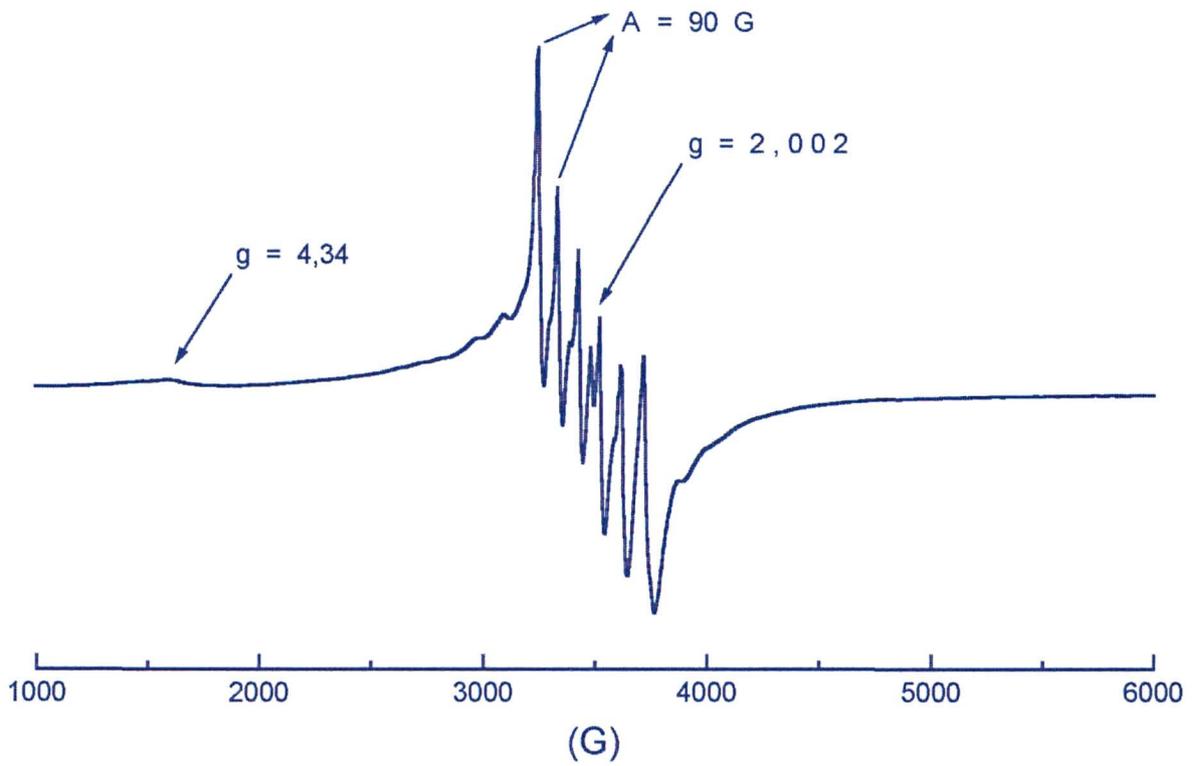


Figura 13 - Espectro de RPE do calcisto.

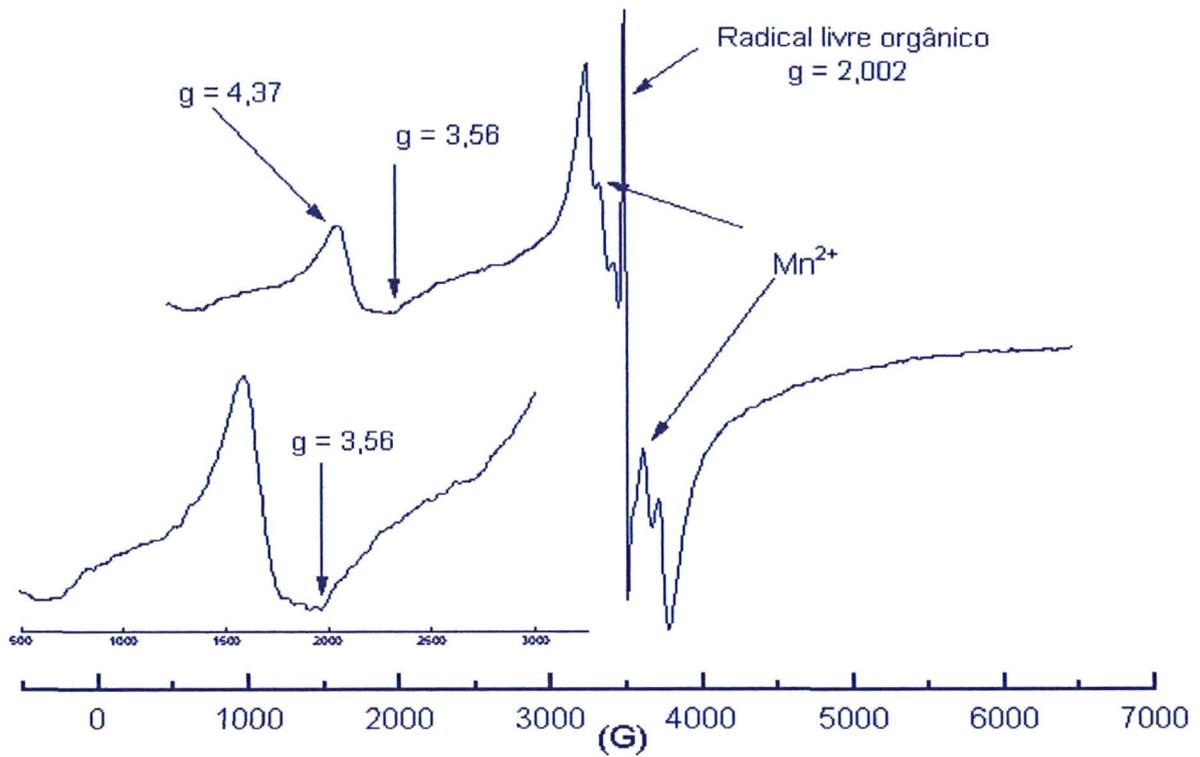


Figura 14 - Espectro de RPE dos finos de xisto.

Nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19, referentes a análise de RPE dos fertilizantes obtidos à 900°C, pouca informação é possível obter. Por mais que tenham sido feitos tratamentos para eliminação dos óxidos de ferro; os fertilizantes 1 e 2 (figuras 15 e 16, respectivamente), apresentaram uma banda larga de absorção referente ao ferromagnetismo de óxidos de ferro, em função da oxidação do ferro, principalmente de pirita nas amostras tratadas. Observa-se também que a linha de radical livre da matéria orgânica desapareceu, em função de sua queima pelo aquecimento da amostra à 900°C. Também não se observa mais o sexteto de linhas do manganês antes visto nas matérias-primas, que, a exemplo do que aconteceu com os radicais livres orgânicos, deve ter desaparecido em razão da oxidação dos íons de Mn^{2+} (paramagnéticos) a espécies diamagnéticas, ou talvez as linhas de Mn^{2+} estejam sobrepostas com o sinal ferromagnético.

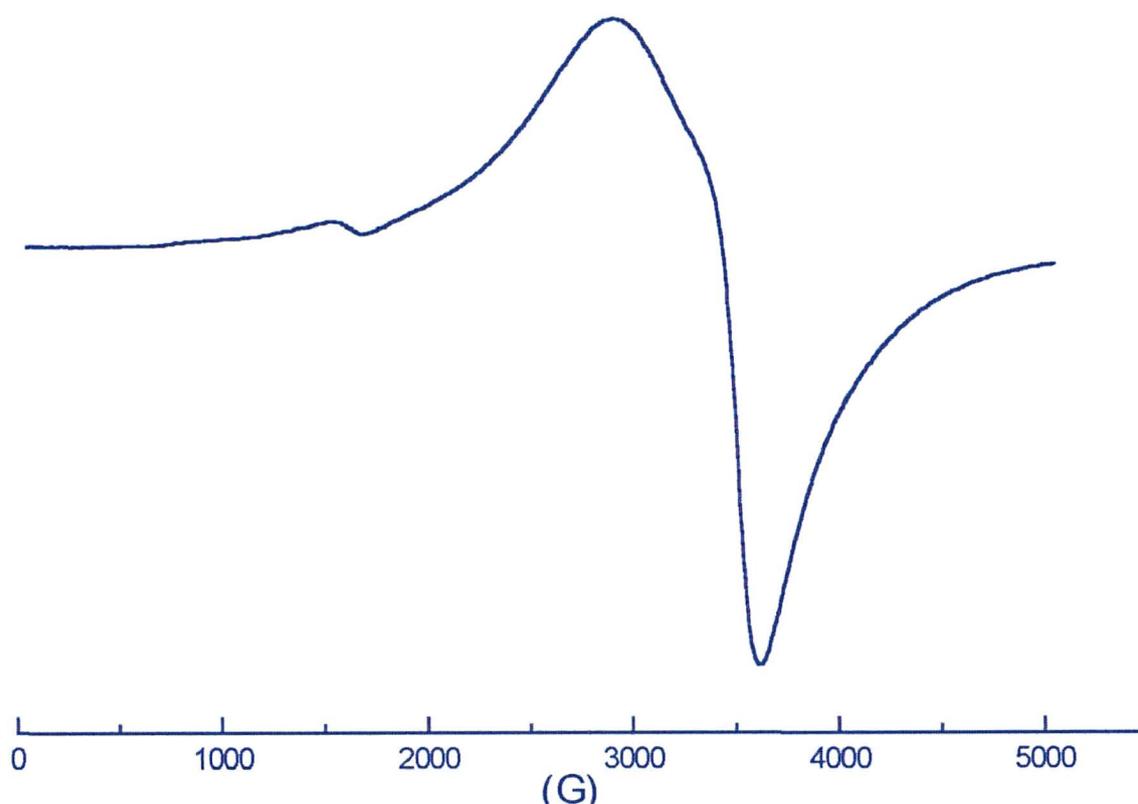


Figura 15 - Espectro de RPE do fertilizante 1.

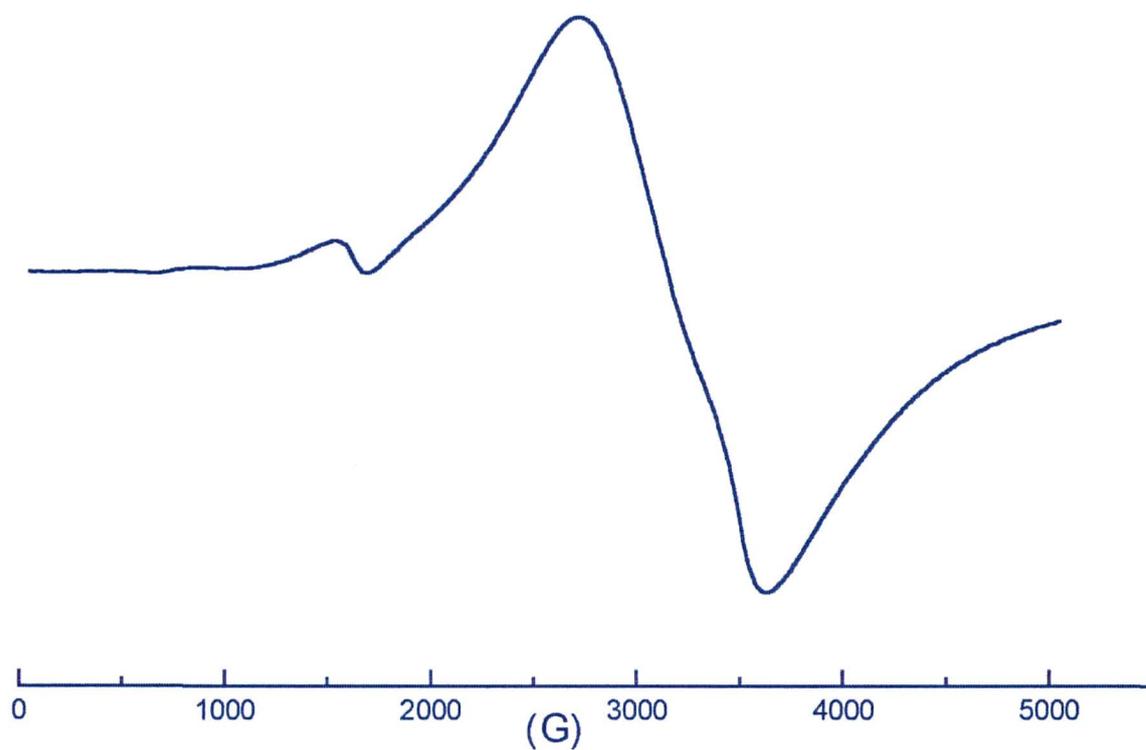


Figura 16 - Espectro de RPE do fertilizante 2.

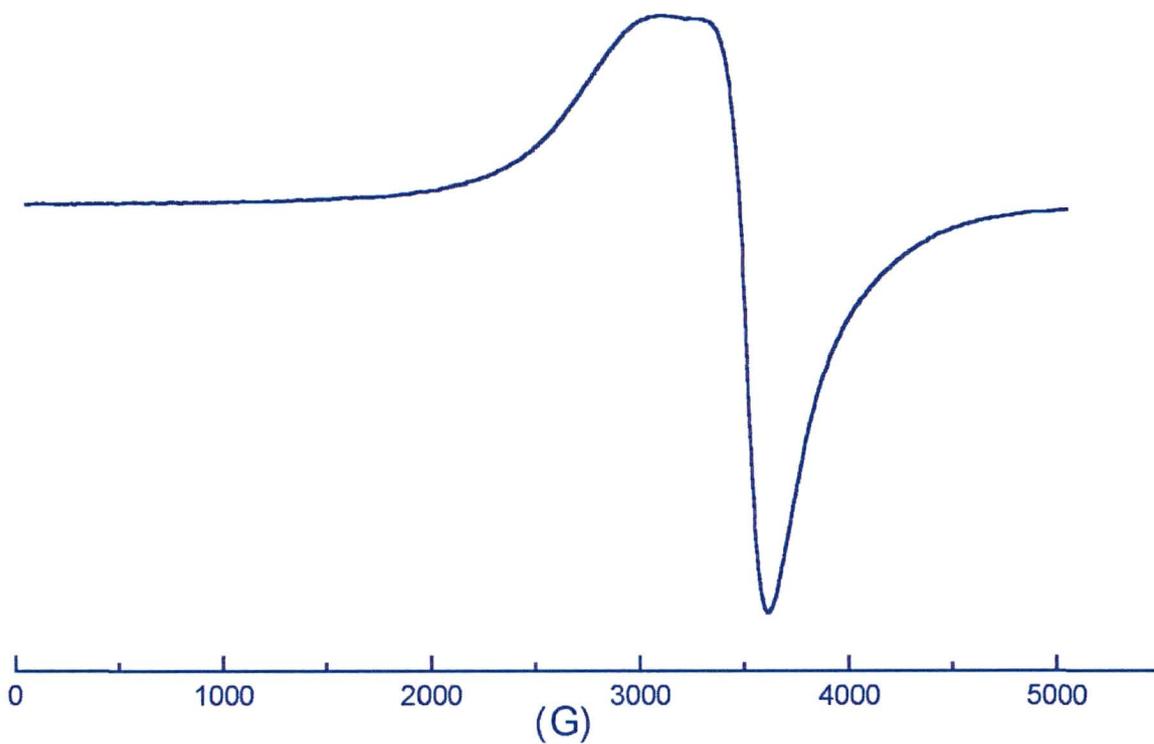


Figura 17 - Espectro de RPE do fertilizante 3.

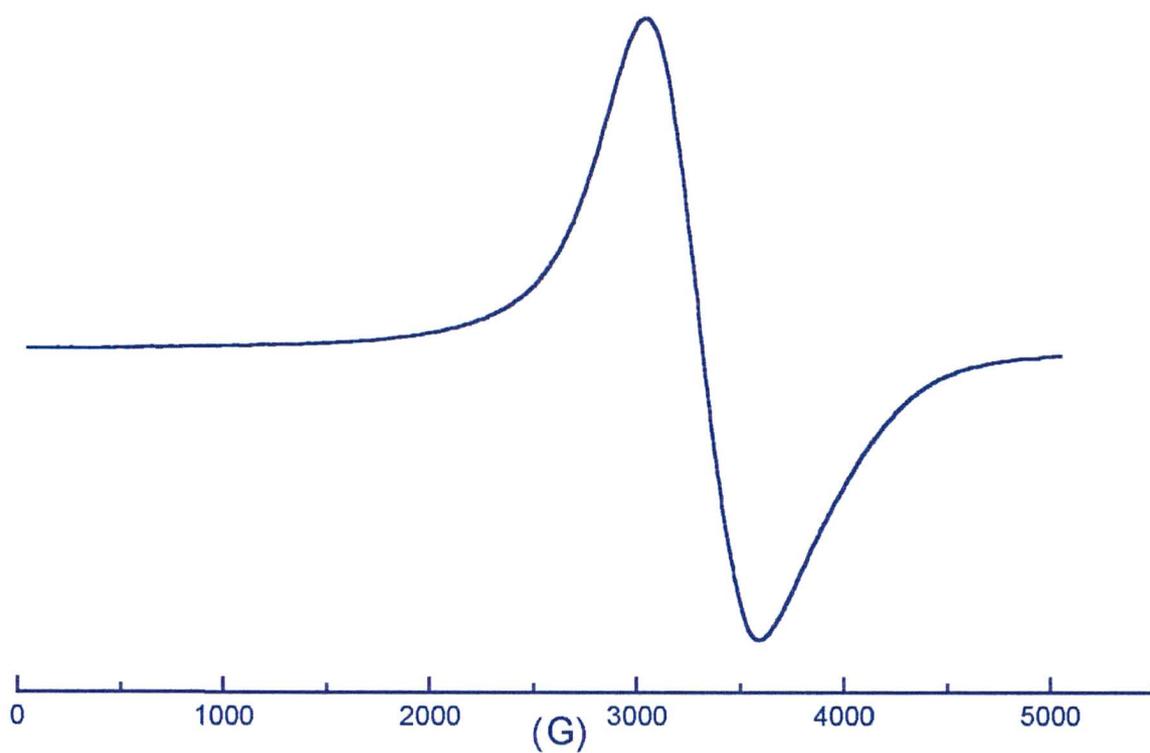


Figura 18 - Espectro de RPE do fertilizante 4.

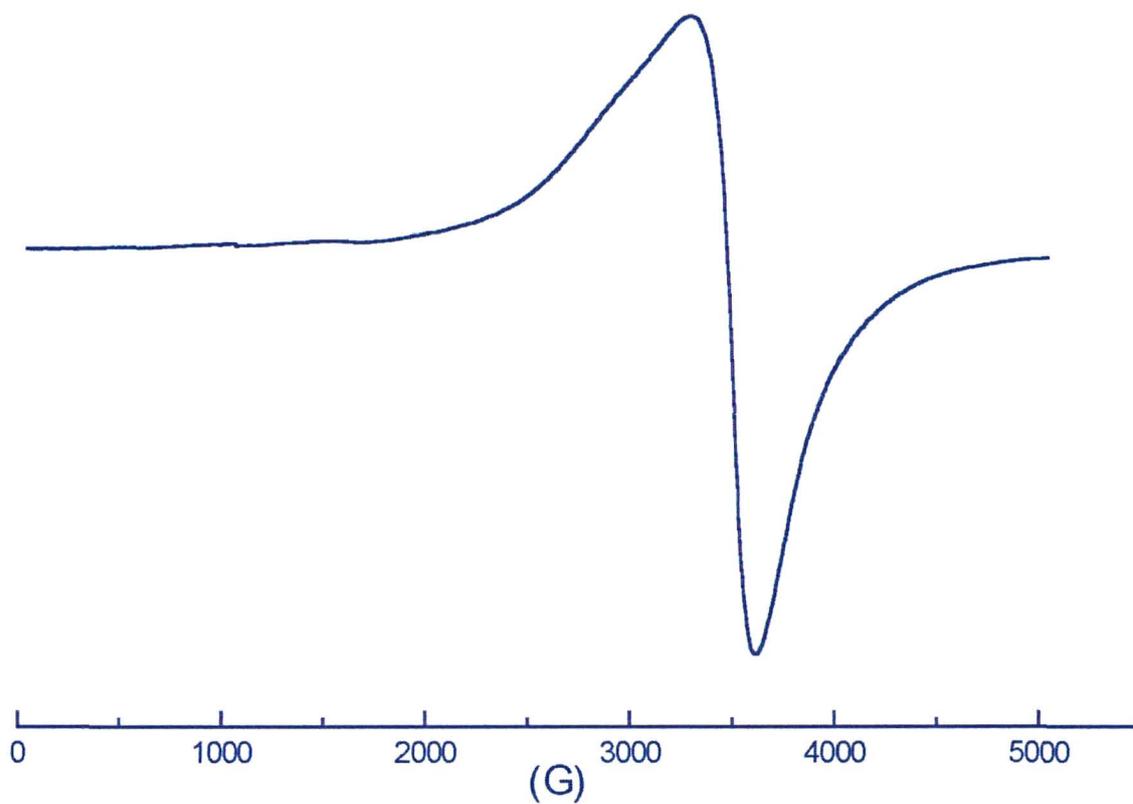


Figura 19 - Espectro de RPE do fertilizante 5.

III.3 - ESPECTROSCOPIA DE IVTF

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a química está situada entre 4.000 e 666 cm^{-1} , (SILVERSTEIN, 1974).

A espectroscopia de absorção no infravermelho é um método físico, rápido e econômico, universalmente aplicável para mineralogia de argilas e ciência do solo, (RUSSEL, 1994).

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar elétrico da molécula. Isso significa que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva no infravermelho, (EWING, 1996).

Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, informações estruturais úteis, (SILVERSTEIN, 1974).

O espectro de infravermelho de minerais de argila é, portanto, sensitivo para composição química, substituições isomórficas e cristalinidade, e providencia informação fundamental não somente na identificação do mineral, mas também nas propriedades superficiais e reações de minerais com o seu meio químico, (RUSSEL, 1994).

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. Existem dois tipos de vibrações

moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial (simétrica e assimétrica) é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de dois átomos de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular (simétrica e assimétrica) correspondem a variações de ângulos de ligação entre três átomos, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo, (SILVERSTEIN, 1974).

Os espectros de infravermelho do calxisto (Figura 20) e finos de xisto (Figura 21) mostram várias absorções em comum, mas uma observação mais detalhada mostra algumas absorções diferentes para os dois espectros. Uma banda de absorção em 3.621 cm^{-1} relativo ao estiramento do grupo OH das argilas é comum para ambos os espectros. A absorção em 1.059 cm^{-1} própria para o estiramento do grupo Si-O também é comum para ambos os espectros, 1.067 cm^{-1} na amostra de finos de xisto, onde também é mais ampla devido ao maior teor de argilas nesta amostra (tabela 2, pág. 25). COSTA NETO et al. (1976) atribuíram a forte absorção em 1.059 cm^{-1} na amostra de finos de xisto como sendo consequência dos grupos Si - O - Si. As bandas de absorção na região de 3.400 e 1630 cm^{-1} , para as duas matérias-primas, correspondem a água adsorvida. Absorção na região de 418 cm^{-1} podem ser de pirita já que a absorção mais forte se dá em 411 cm^{-1} , (COSTA NETO, et al., 1969; COSTA NETO et al., 1976). No espectro dos finos de xisto é observada uma vibração axial mais intensa do grupo C-H alifático (2952 , 2924 , e 2851 cm^{-1}) do que para o espectro do calxisto, indicando maior teor de matéria orgânica neste material quando comparado com o calxisto. Somente no espectro dos finos de xisto é observada uma absorção de vibração angular simétrica para a ligação C-H alifático (1378 cm^{-1}). Ainda no espectro dos finos de xisto, a absorção em 1452 cm^{-1} é decorrente de deformações angulares de ligações carbono-hidrogênio (COSTA NETO et al., 1969).

A banda de absorção em 1.629 cm^{-1} encontrada no espectro dos finos de xisto é caracterizada como sendo deformação angular da ligação O-H de água adsorvida, porém ela se encontra bastante intensa, podendo ser também vibração de ligação C=C aromático (BALLICE, 1995), uma vez que os finos de xisto apresentam um teor maior de matéria orgânica, quando comparado com o calcisto onde a absorção nesta região é menos intensa. COSTA NETO et al., (1969) analisaram o óleo extraído da rocha com clorofórmio e observaram a presença de estruturas aromáticas no xisto.

O espectro do calcisto apresenta uma absorção muito intensa em 1.446 cm^{-1} característica de grupo carbonato, do calcário dolomítico e da calcita, também confirmada pela presença de absorções em 882 e 731 cm^{-1} correspondente a estrutura da calcita (COSTA NETO et al., 1976). Absorções em 779 e 799 cm^{-1} para os finos de xisto, 779 e 800 cm^{-1} para o calcisto, constituem uma característica da estrutura de α -quartzo concordando com (FONSECA et al., 1984; RUSSEL & FRASER, 1994).

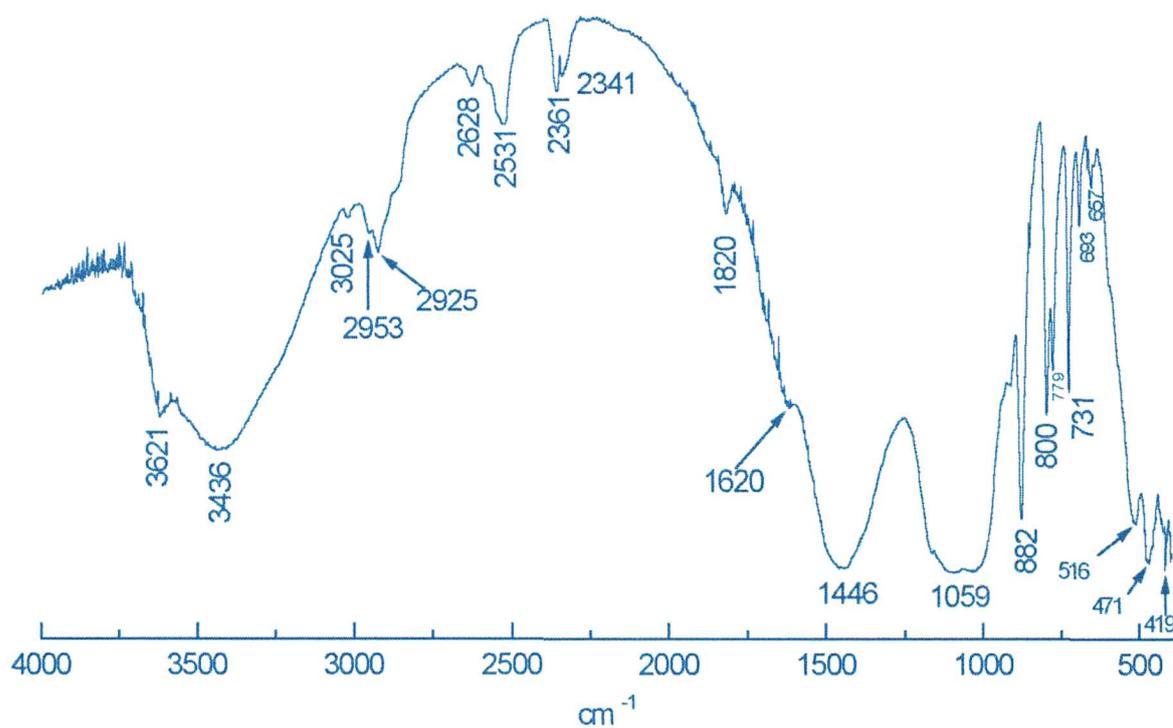


Figura 20 - Espectro de infravermelho do calcisto.

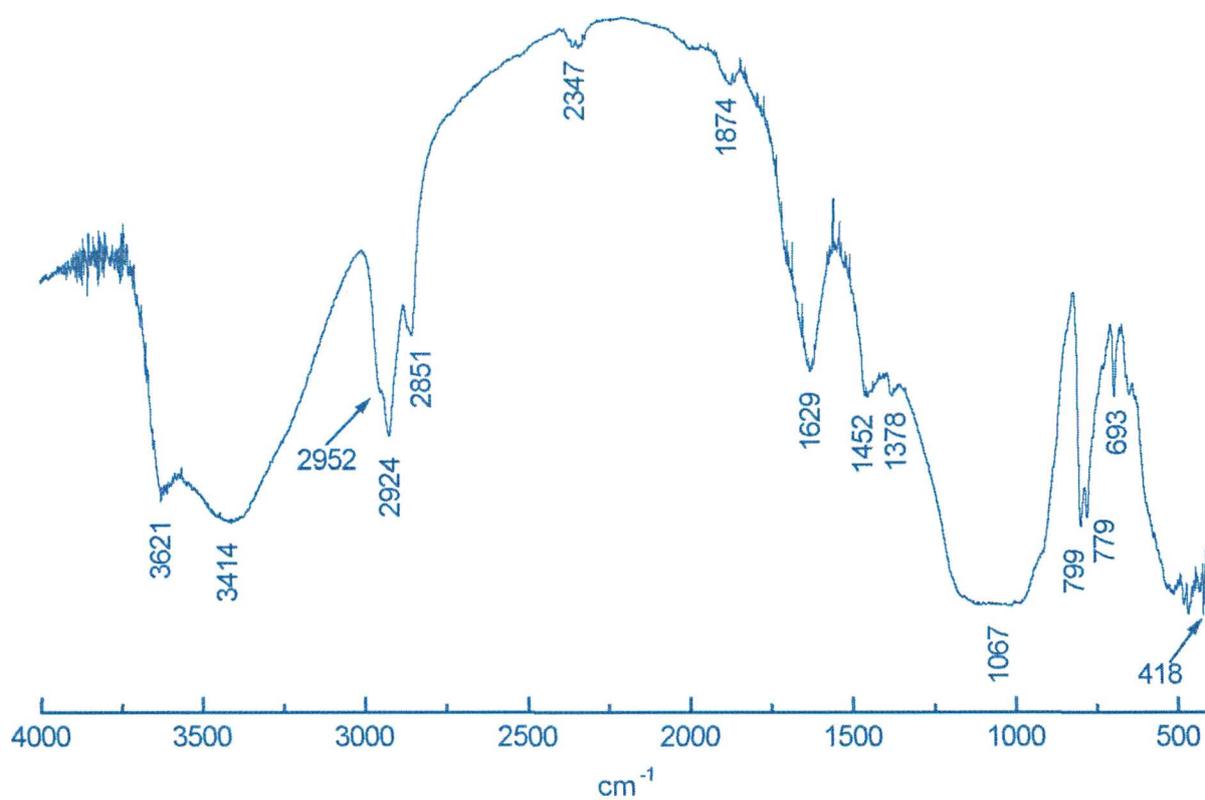


Figura 21 - Espectro de infravermelho dos finos de xisto.

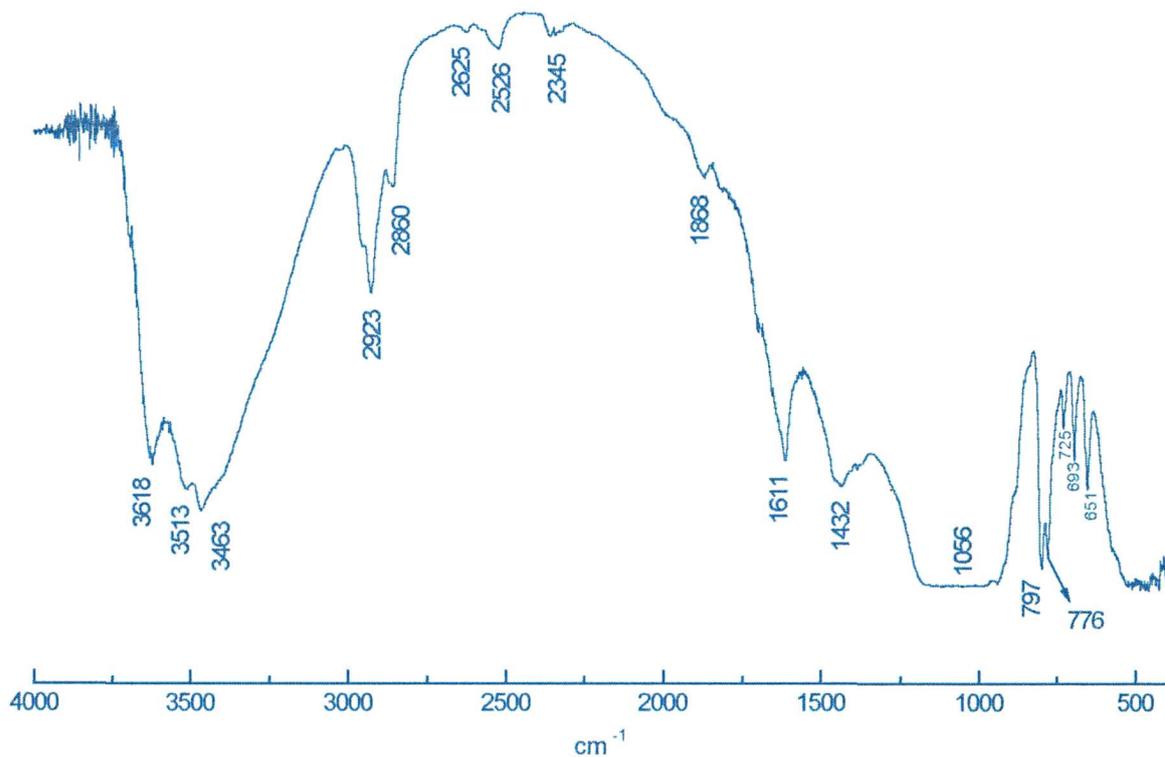


Figura 22 - Espectro de infravermelho do calcisto tratado.

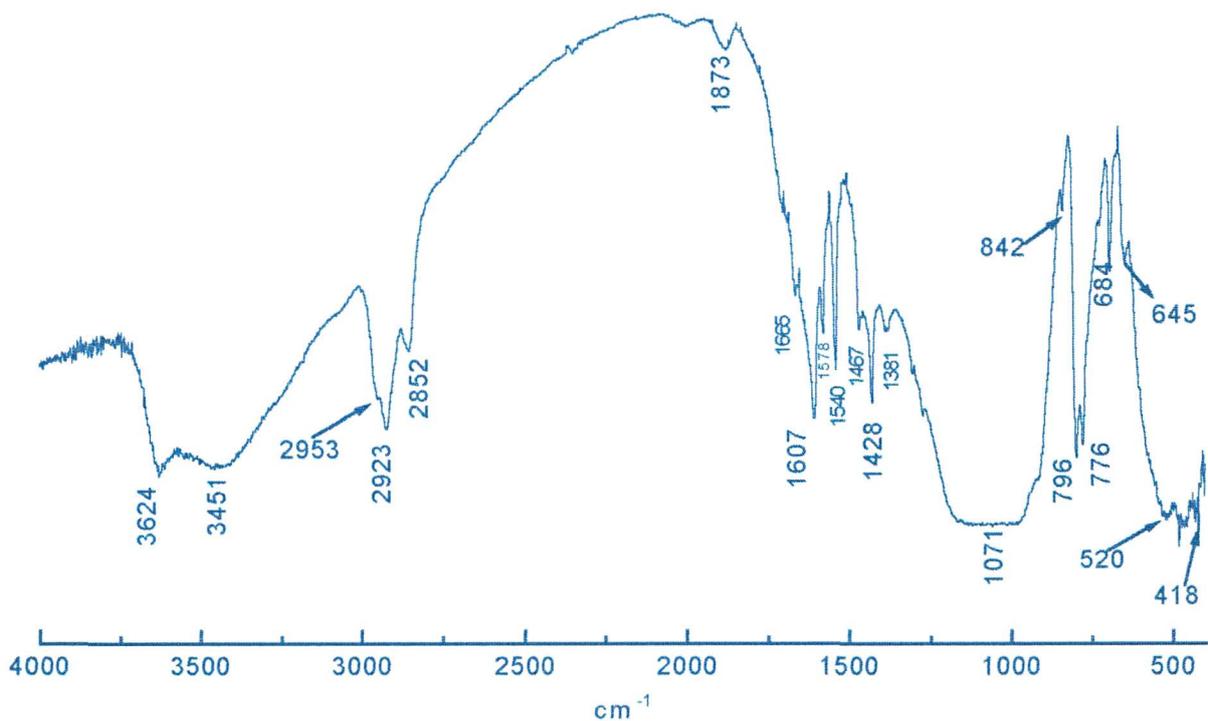


Figura 23 - Espectro de infravermelho dos finos de xisto tratado.

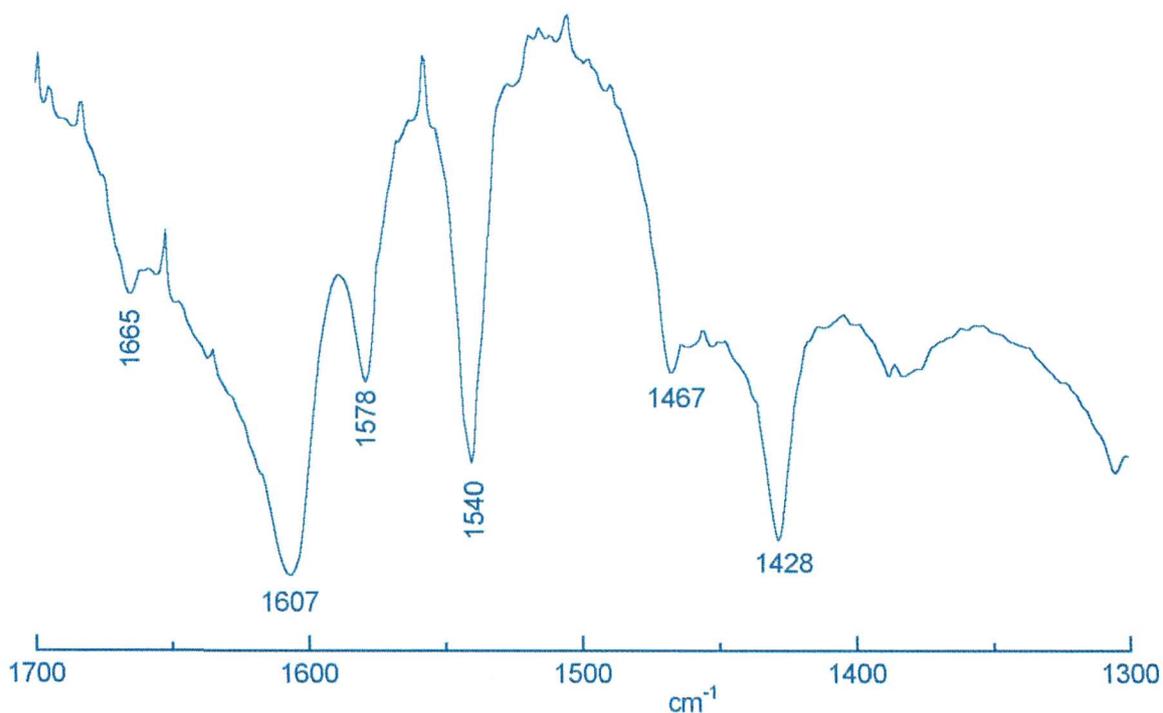


Figura 24 - Detalhes do espectro dos finos de xisto tratados.

No espectro de infravermelho do calcisto que foi tratado para a eliminação dos óxidos de ferro (figura 22), observa-se que a banda de absorção na região da calcita (1.446 cm^{-1}) diminuiu bastante de intensidade quando comparado com o espectro da mesma amostra não tratada. Isto ocorreu devido a decarbonatação da calcita, uma vez que para a eliminação da matéria orgânica foi necessário manter o $\text{pH} = 5,0$, para que a água oxigenada agisse melhor. Neste pH o equilíbrio da transformação, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{HCO}_3^-$, desloca-se no sentido da formação do íon bicarbonato.

Nos finos de xisto tratados, figura 24, algumas absorções na região compreendida entre 1.300 e 1.700 cm^{-1} estão diferentes das encontradas para a mesma matéria-prima só que sem tratamento. A banda em 1.607 cm^{-1} é atribuída a absorção de vibração $\text{C}=\text{C}$ de estruturas

aromáticas. A banda em 1.540 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração C=O de amidas (PAIM et al., 1990; GOMES et al., 1996).

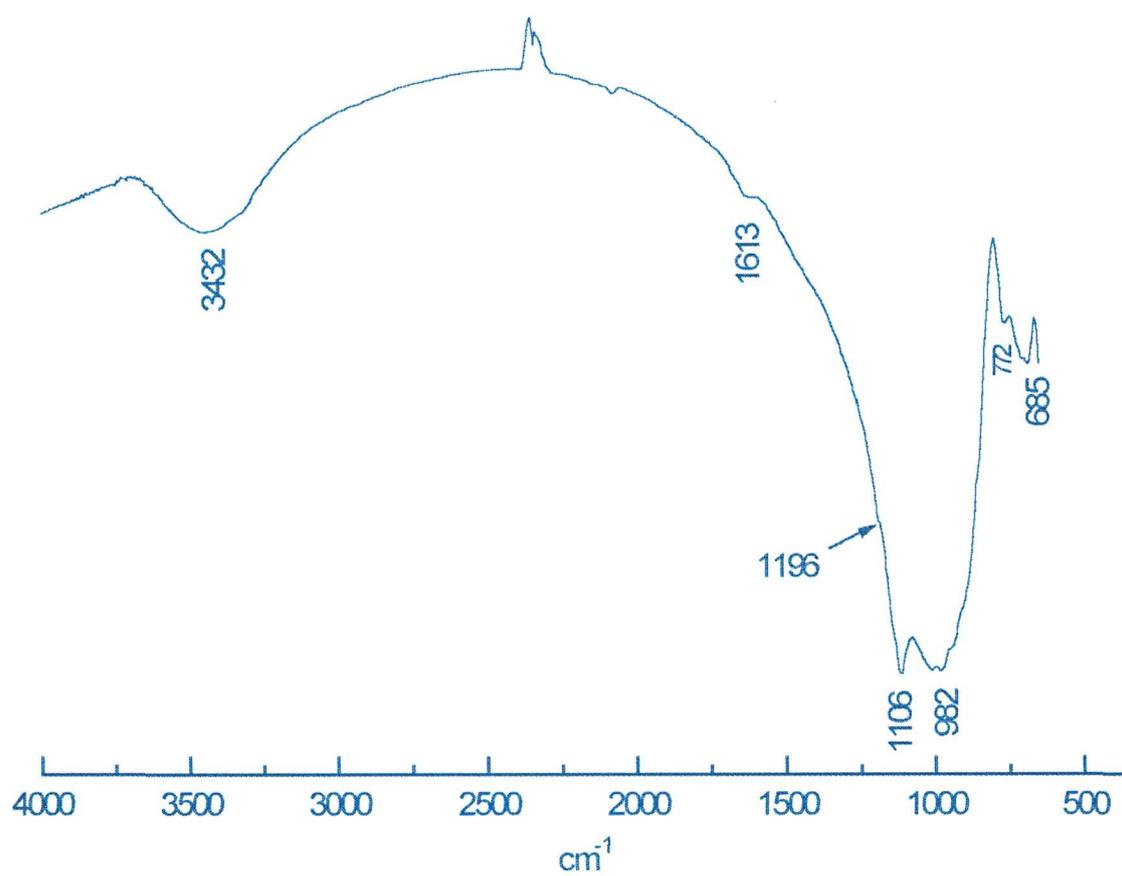


Figura 25 - Espectro de infravermelho do Fertilizante 1, 900°C.

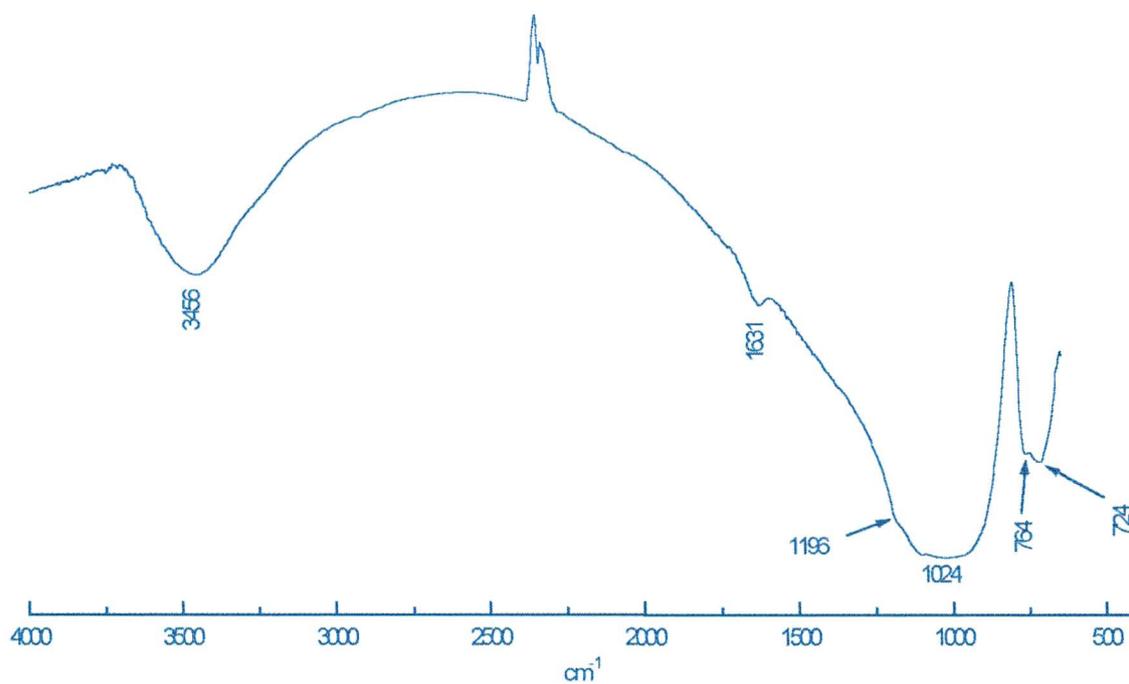


Figura 26 - Espectro de infravermelho do fertilizante 2, 900°C.

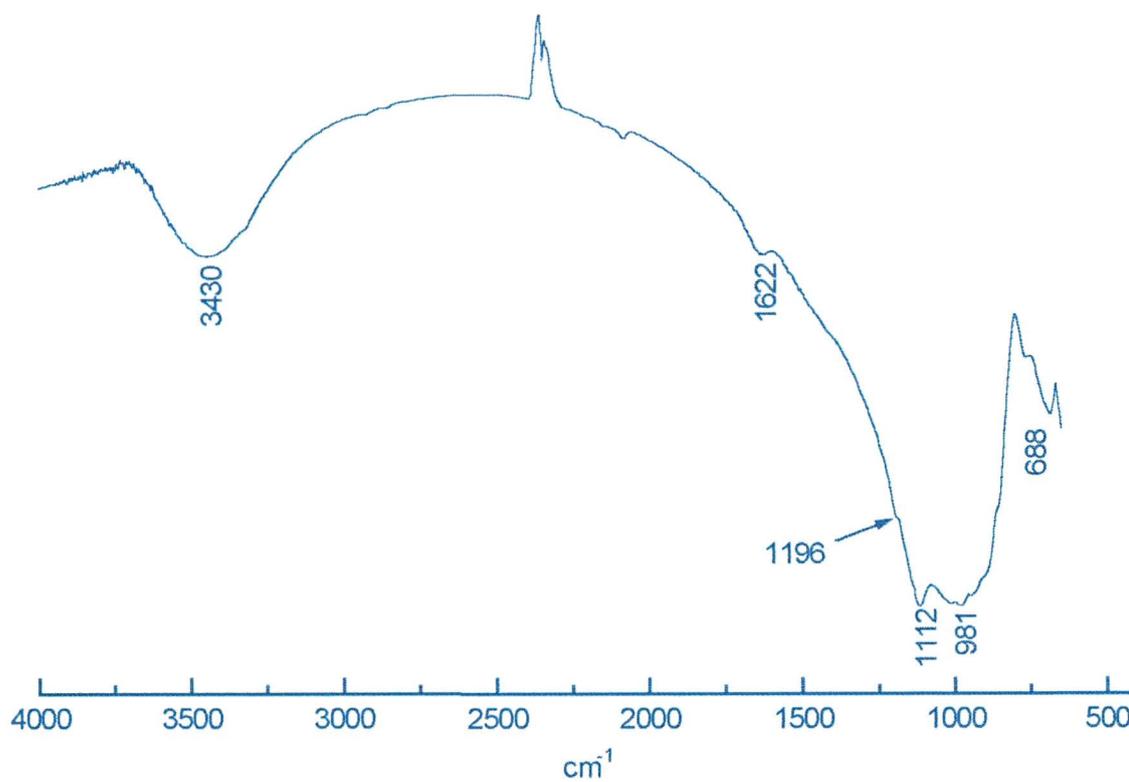


Figura 27 - Espectro de infravermelho do fertilizante 3, 900°C.

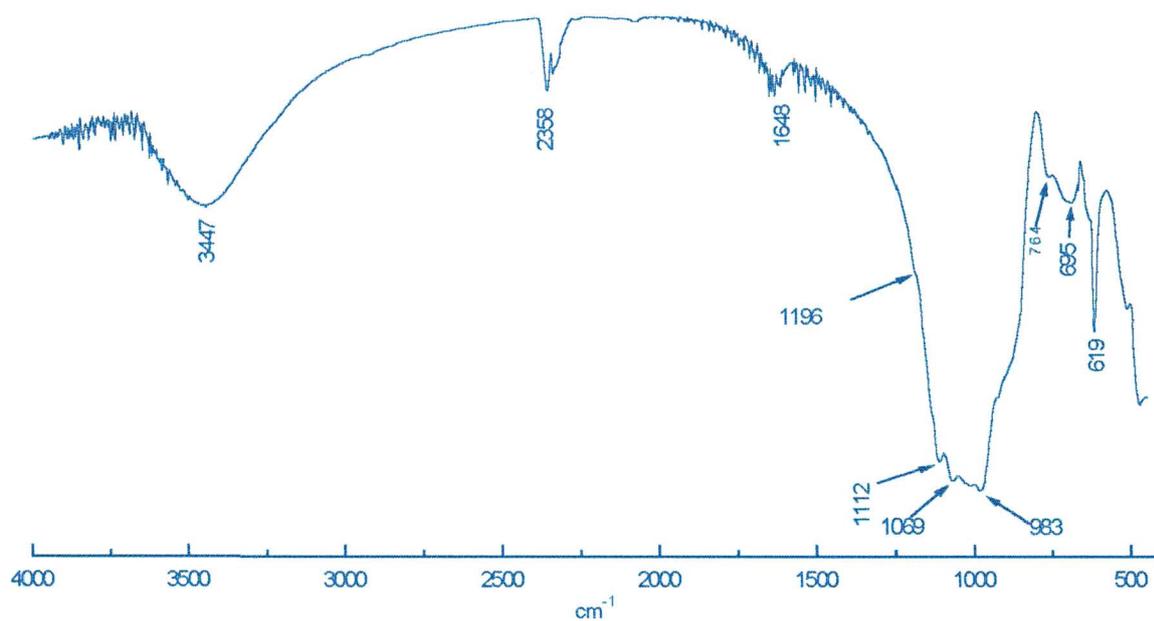


Figura 28 - Espectro de infravermelho do fertilizante 4, 900°C.

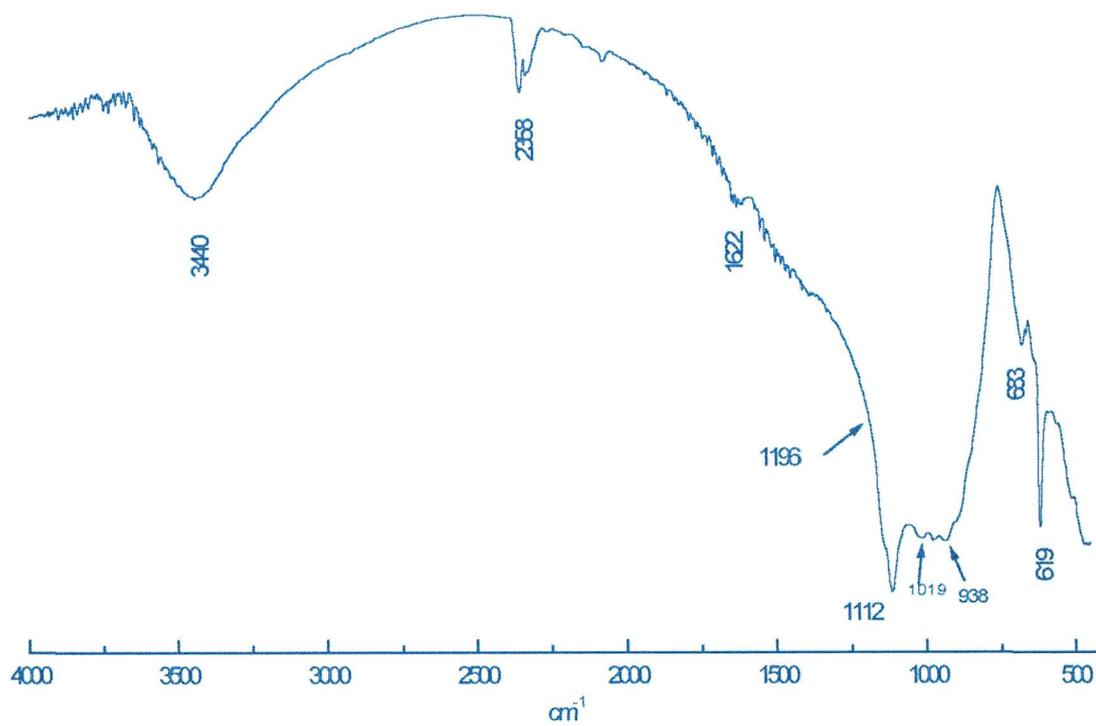


Figura 29 - Espectro de infravermelho do Fertilizante 5, 900°C.

Nas figuras 25, 26 e 27 os espectros de infravermelho dos fertilizantes 1, 2 e 3 (sintetizados a 900°C) apresentam bandas de absorção bastante semelhantes e que já foram anteriormente discutidas.

As figuras 28 e 29, referentes aos fertilizantes 4 e 5, respectivamente, não apresentam bandas de absorção na região de C-H alifático (2.950 a 2.850 cm^{-1}) nem de C=C aromático (1.600 cm^{-1}), evidenciando uma total eliminação da matéria orgânica quando calcinado a 900°C. Presença de água adsorvida é confirmada pelas bandas na região de 3.440 e 1.630 cm^{-1} e banda em 683 cm^{-1} , encontrada no fertilizante 5 indica a presença do grupo Mg-OH (RUSSEL, 1970).

As duas bandas em 619 e 1196 cm^{-1} indicam a presença de cristobalita. A absorção em 1112 cm^{-1} deve-se a estruturas do silicato presente já que são de vibrações de ligações Si-O₂ (RUSSEL & FRASER, 1994).

III.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DE PÓ (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que por si só fornece informações amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes em uma argila. Além disso é uma técnica de análise não destrutiva e rápida. A DRX tem apenas a desvantagem de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com baixa cristalinidade (GOMES, 1986).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano, porém com fótons de energia muito maior. A produção de raios-X está associada à perda de energia de elétrons.

Por exemplo, quando um átomo de cobre é fortemente excitado, um elétron pertencente à órbita ou nível K, é arrancado de seu orbital e é substituído por um elétron da camada L; esse elétron da camada L irá perder uma quantidade de energia igual à diferença entre os níveis K e L (SANTOS, 1989).

A transição L - K produz a radiação característica K-beta de menor comprimento de onda que K-alfa. As frequências K-alfa para os diferentes elementos obedecem à lei de Moseley; portanto, quanto maior o número atômico do elemento químico em estudo, maior a frequência e menor o comprimento de onda da radiação K-alfa; a mesma relação vale para K-beta. O método de difração de raios-X para estudo de cristais utiliza a radiação característica K-alfa de um determinado metal como alvo do tubo de raios-X (SANTOS, 1989).

BANNISTER & HAY, (1942), estudaram rochas de Uganda e identificaram um mineral de silicato de potássio com características semelhantes a Kaliophilita. Com o uso do método de raios-X, puderam observar diferenças e classificaram este silicato como Kalsilita

(KAlSiO_4); sendo portanto um polimorfo da Kaliophilita (KAlSiO_4) e do KAlSiO_4 ortorrômbico.

RIGBY & RICHARDSON, (1947), sintetizaram a Kalsilita (KAlSiO_4) variando as quantidades das matérias-primas. Concluíram que a Kalsilita somente foi formada na presença de óxido de sódio; com a adição de 1,5% de Na_2O e correta mistura de sílica, alumina e potássio entre 1.100°C e 1.300°C . Com a adição de 2 e 5% de Na_2O ela foi sintetizada em temperaturas próximas de 900°C .

ROEDDER (1951), estudando o sistema $\text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, verificou que o padrão de pó do $\alpha - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - 3\text{SiO}_2$ é muito similar com a Kalsilita da Uganda estudada por BANNISTER & HAY (1942). Em ambos os casos os valores “d” e as intensidades são similares.

HUGHES (1966), trabalhando com misturas estequiométricas de K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgO , $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ e sílica precipitada, como matérias-primas, obteve vários minerais, entre eles a $\alpha - \text{K}_2\text{MgSi}_3\text{O}_8$, que é uma variação da Kalsilita (KAlSiO_4), concluiu que apresenta estrutura hexagonal.

DRITS et al., (1979), pesquisando a síntese de silicatos a partir da mistura de $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, mostraram que a pressão e a temperatura nem sempre são os parâmetros decisivos no preparo destes minerais. Citam que a concentração dos componentes iniciais, a alcalinidade e a razão entre as fases sólidas e líquidas são também fatores importantes na composição da fase.

BELL et al.,(1994), sintetizaram uma Leucita de estrutura $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ usando materiais secos e de alta pureza, K_2CO_3 , MgO e SiO_2 , durante o período de 24 h em 1.250°C . Observaram através de difração de raios-X, RMN e difração eletrônica, que a Leucita sintética apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, sendo que o mineral Leucita (KAlSi_2O_6)

encontrado naturalmente tem estrutura tetragonal. Concluíram que esta diferença é devido a alta temperatura de síntese, favorecendo a distorção da estrutura.

Neste trabalho a análise por difração de raios-X permitiu identificar os compostos presentes nas matérias-primas e nos fertilizantes obtidos pelas sínteses. No difratograma dos finos de xisto, figura 30, observam-se picos de grande intensidade referentes ao α -quartzo (α -SiO₂), um pico intenso correspondendo a haloisita e picos correspondentes a ilita, pirita e feldspato ortoclásio (KAlSi₃O₈). No difratograma do calcisto, figura 31, observa-se um pico bastante intenso da haloisita, concordando com COSTA NETO et al. (1976) que encontrou um pico de 7,6 Å indicando a possibilidade de ser este mineral; picos de α -quartzo e do carbonato de cálcio e magnésio, mostrando a importância destes compostos como fornecedores de silício e magnésio, respectivamente, são observados.

Os resultados dos difratogramas são mostrados na abcissa em valores de 2θ , porém todas as discussões são feitas em termos de valores das distâncias interplanares “d”, uma vez que o “software” ADIF, utilizado para a interpretação dos difratogramas, já faz a conversão dos dados através da Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

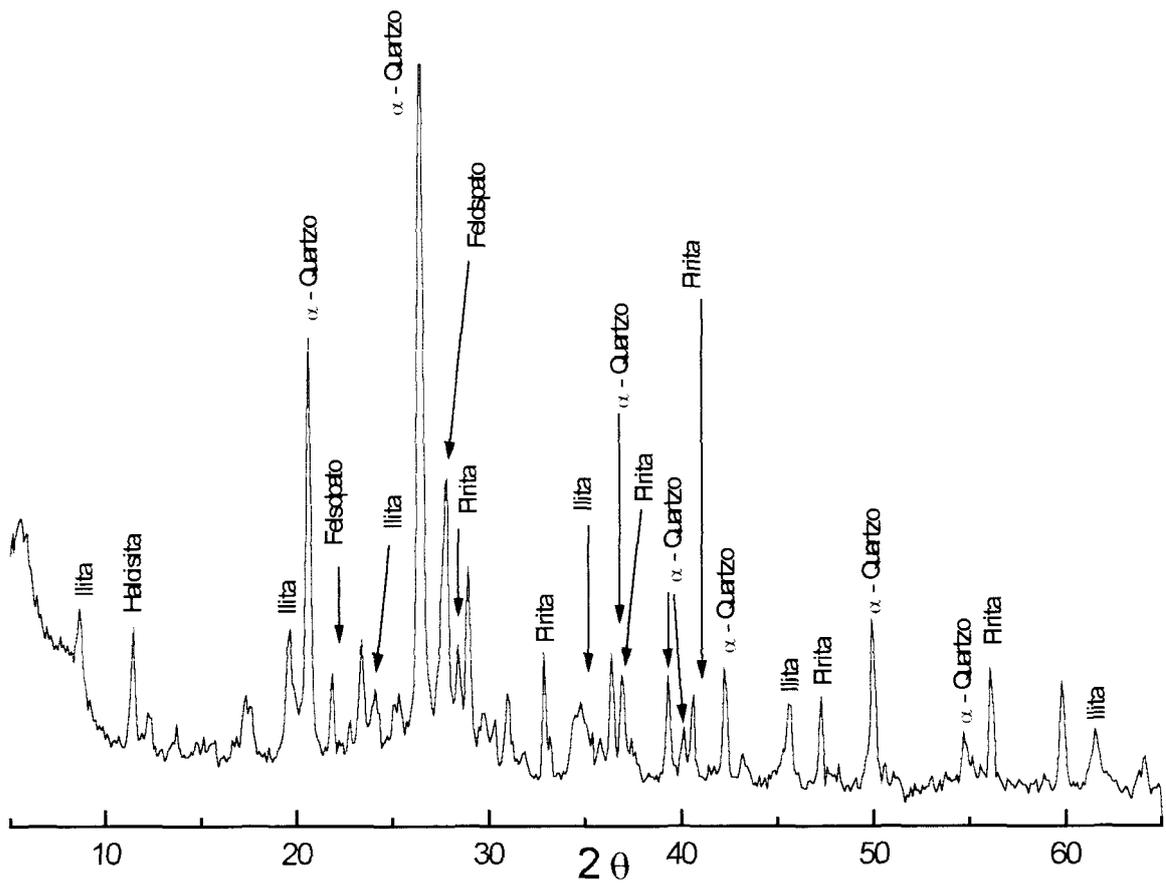


Figura 30 - Difratograma de raios-X dos finos de xisto.

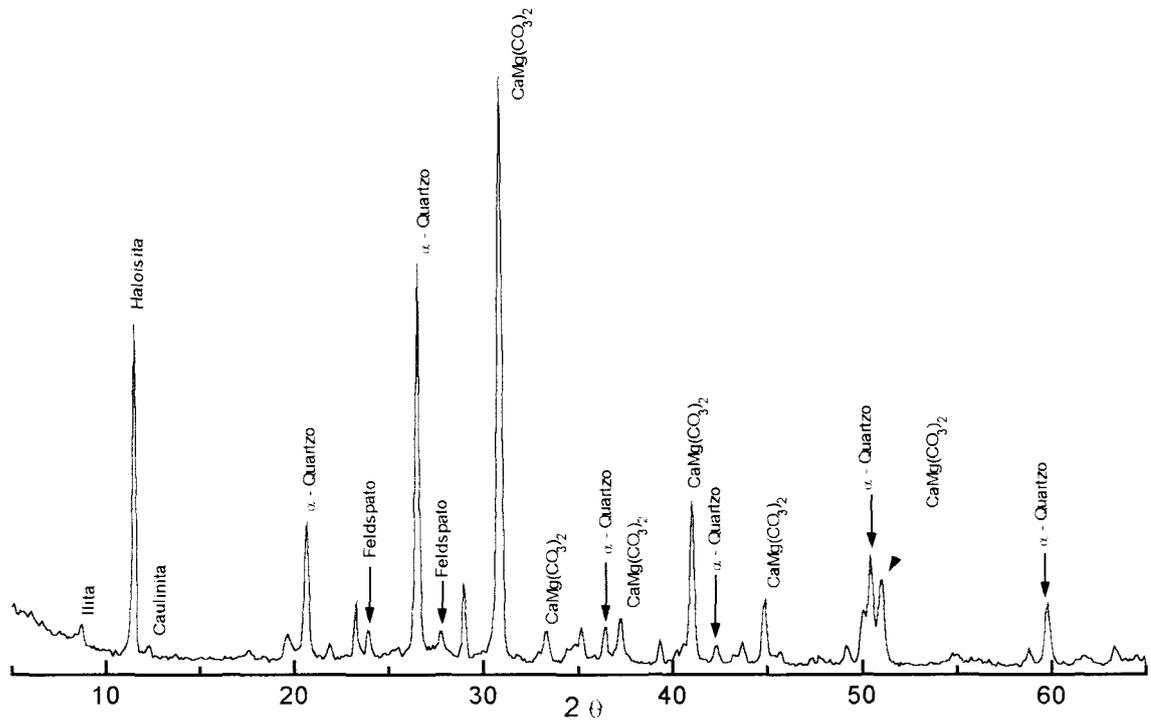


Figura 31 - Difratograma de raios-X do calxisto.

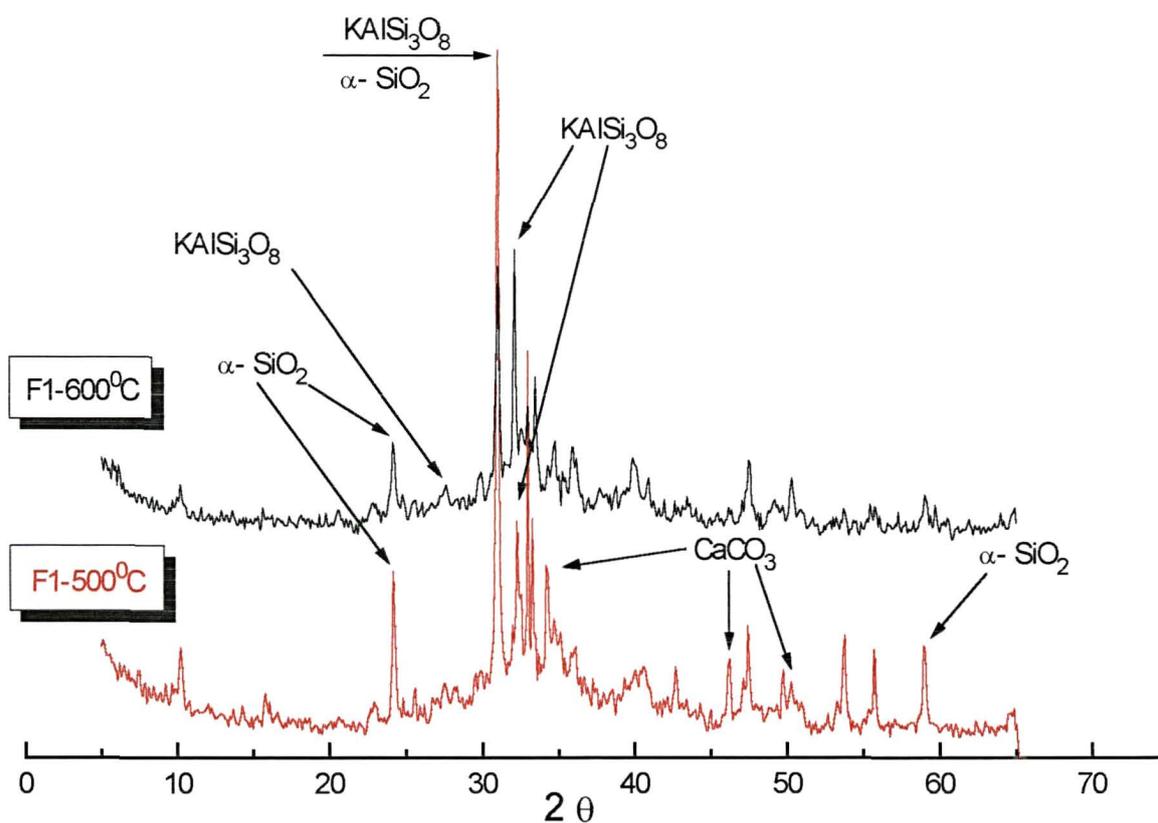


Figura 32 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 1, sintetizados a 500 e 600°C.

Na figura 32 referente ao fertilizante 1, sintetizado a 500 e 600°C, respectivamente, observa-se que tanto o α -quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) como o feldspato ortoclásio (KAlSi_3O_8) aparecem após o período de 3 horas de síntese nas respectivas temperaturas. Também é possível observar os picos referentes a calcita (CaCO_3).

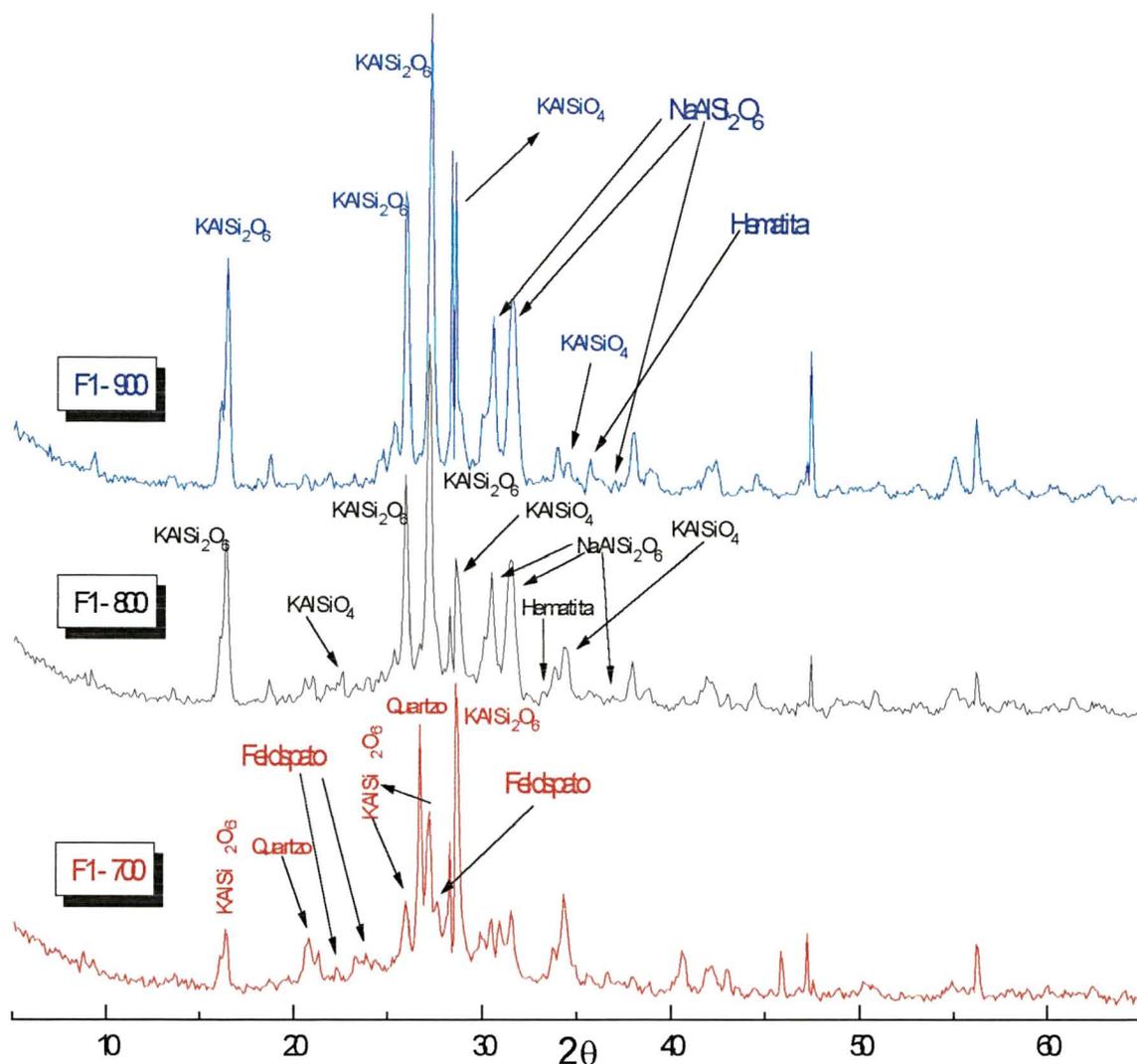


Figura 33 - Difratoformas de raios-X do fertilizante 1, sintetizados a 700, 800 e 900°C.

Na figura 33 observa-se que à 700°C ainda existem feldspato e quartzo na amostra de fertilizante. Porém há o início da formação da Leucita (KAlSi₂O₆). Já nas amostras à 800 e 900°C não estão mais presentes o feldspato e o quartzo, mas intensificam-se os picos da Leucita e ocorre a formação de dois silicatos: um é a Kalsilita (KAlSiO₄) e outro é um silicato de sódio e alumínio (NaAlSi₂O₆).

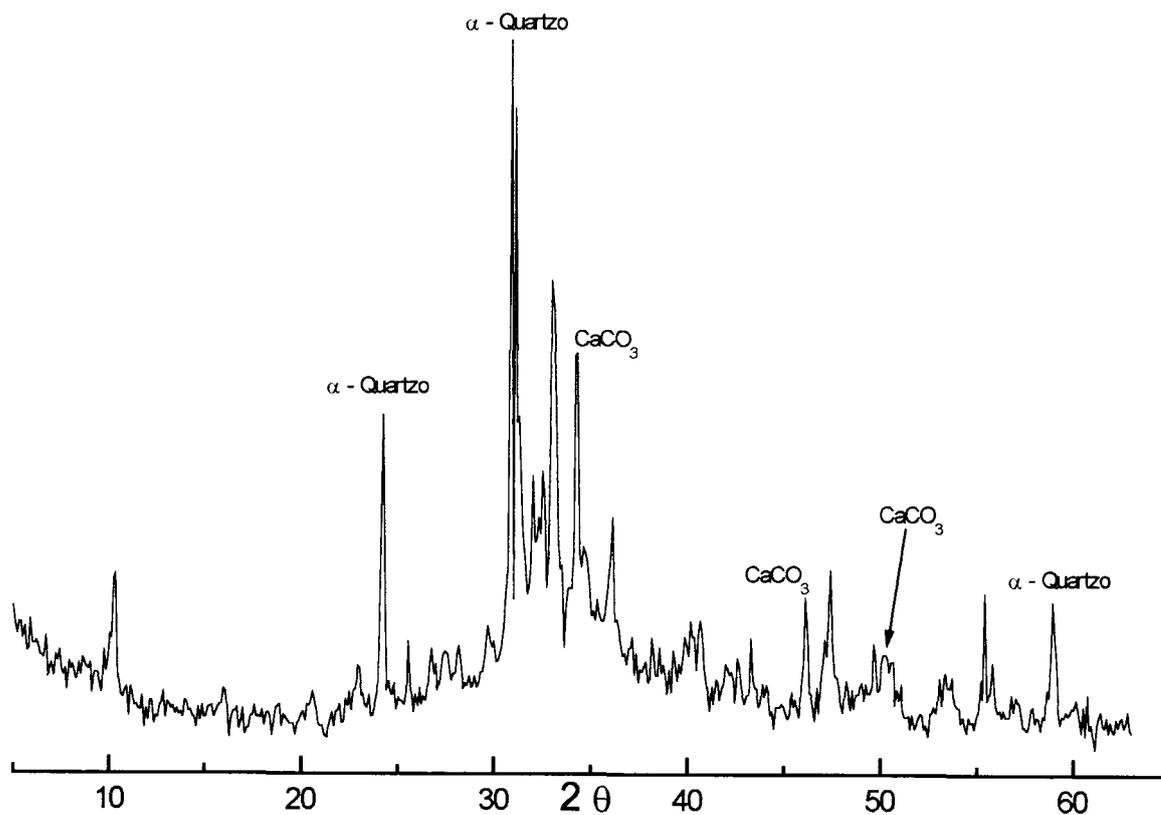


Figura 34 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 2, 500°C.

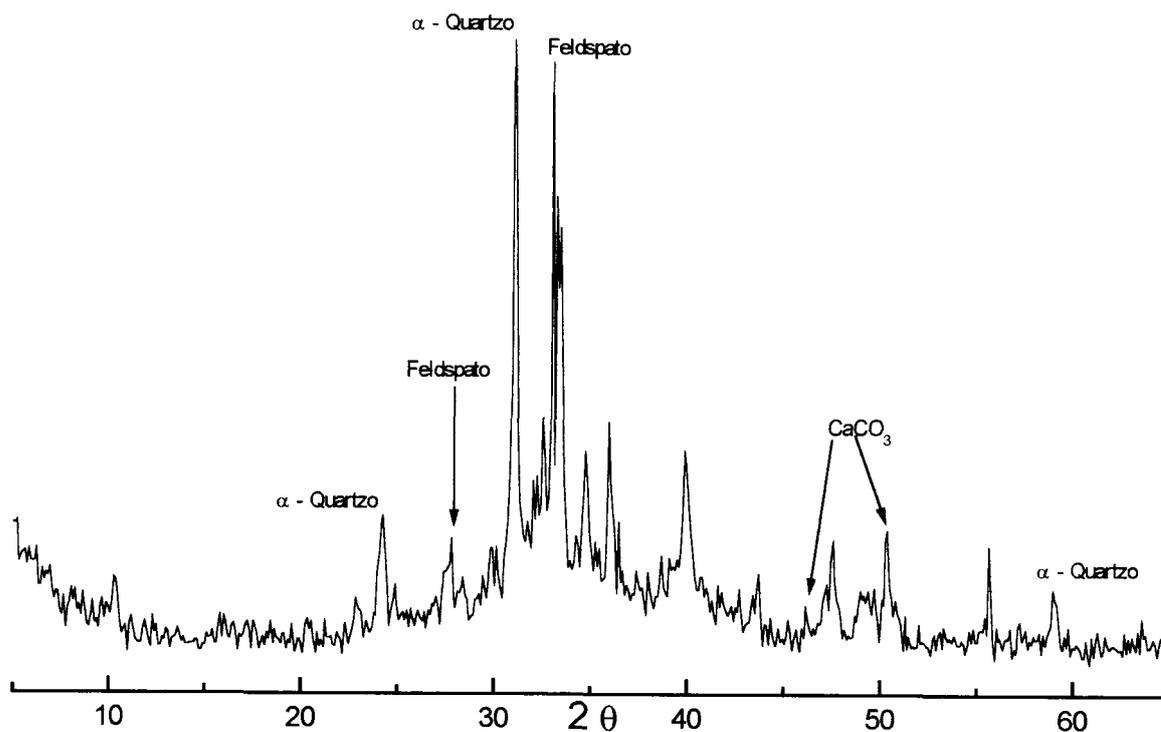


Figura 35 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 2, 600°C.

Nas figuras 34 e 35 é possível observar que houve pouca alteração das matérias-primas, uma vez que observam-se os seus principais componentes: feldspato, quartzo e a calcita. Na figura 36, do material sintetizado a partir dos 700°C, já é possível observar a formação de silicatos, Kalsilita (KAlSiO_4) e Leucita (KAlSi_2O_6), sendo que a máxima intensidade dos picos se dá aos 900°C. Observam-se picos de pouca intensidade, na Figura 36, referente aos óxidos de cálcio uma vez que para a eliminação da matéria-orgânica foi feito o tratamento das matérias primas em pH ácido, consequentemente houve reação do calcário dolomítico com o meio ácido conforme visto por IVTF (pág.48, figura 22).

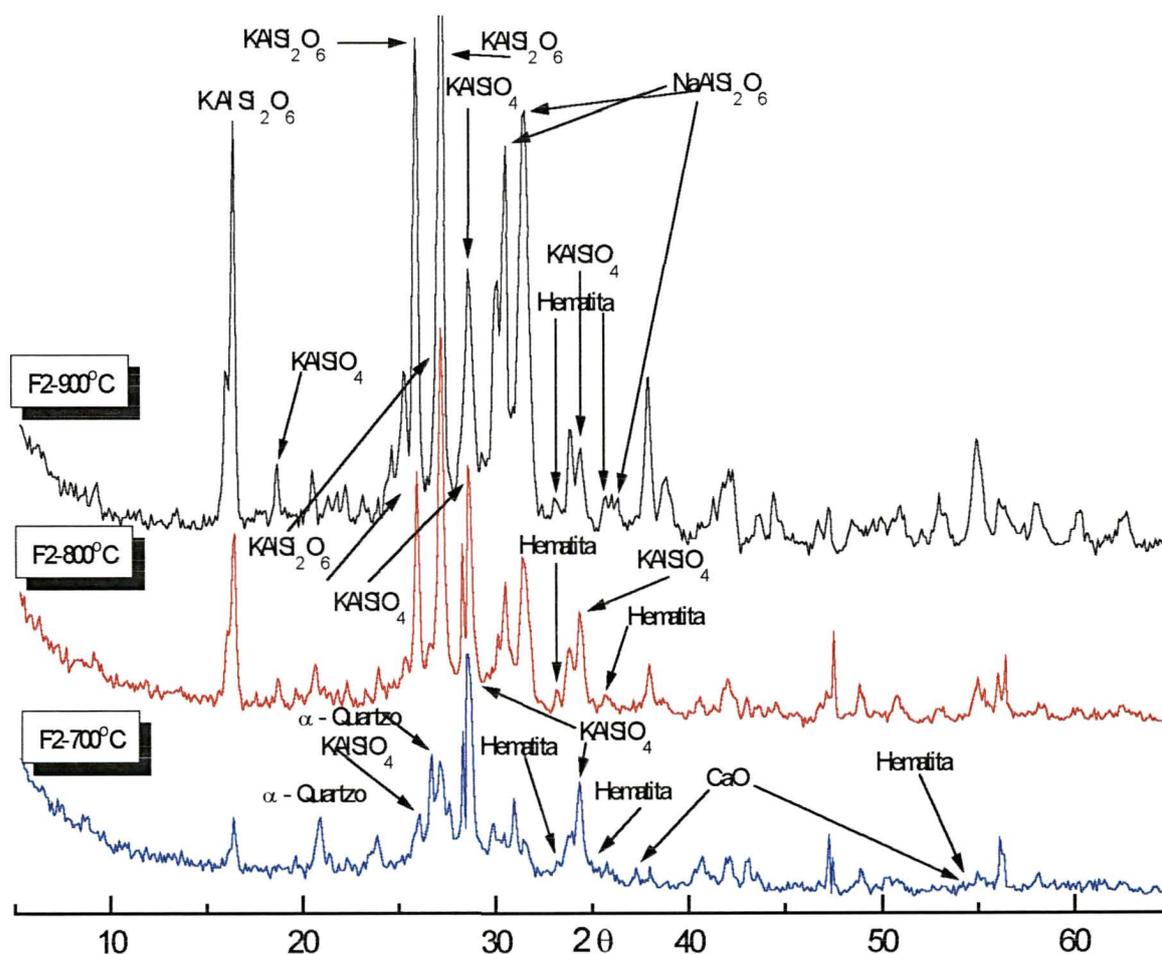


Figura 36 - Difratoformas de raios-X do fertilizante 2, 700, 800 e 900°C.

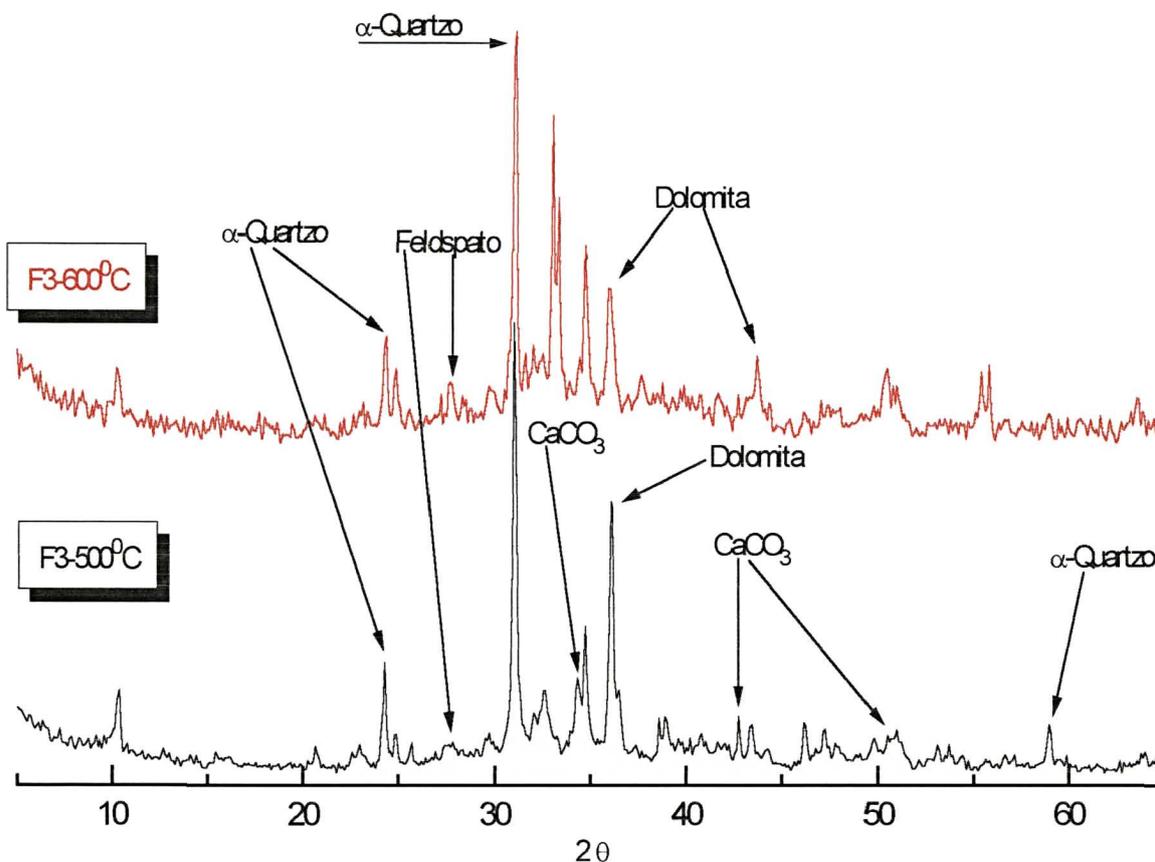


Figura 37 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 3, sintetizados a 500 e 600°C.

Nas figuras 37 e 39, observa-se que aos 500 e 600°C os principais componentes das matérias-primas: calcário e finos de xisto, permanecem. Portanto a reação para a formação de novos compostos exige temperaturas mais elevadas.

Na figura 38 tanto à 700 como a 800°C ainda observam-se picos de quartzo, porém em 700°C já ocorre a formação de Kalsilita (KAlSiO_4) e Leucita (KAlSi_2O_6), sendo que os picos mais intensos destes silicatos são encontrados à 900°C. Também observam-se picos de MgO e CaO, mostrando que houve a decomposição do calcário dolomítico em seus respectivos óxidos. Picos de hematita também são observados, provenientes da oxidação da pirita presente nos finos de xisto, quando da reação de síntese.

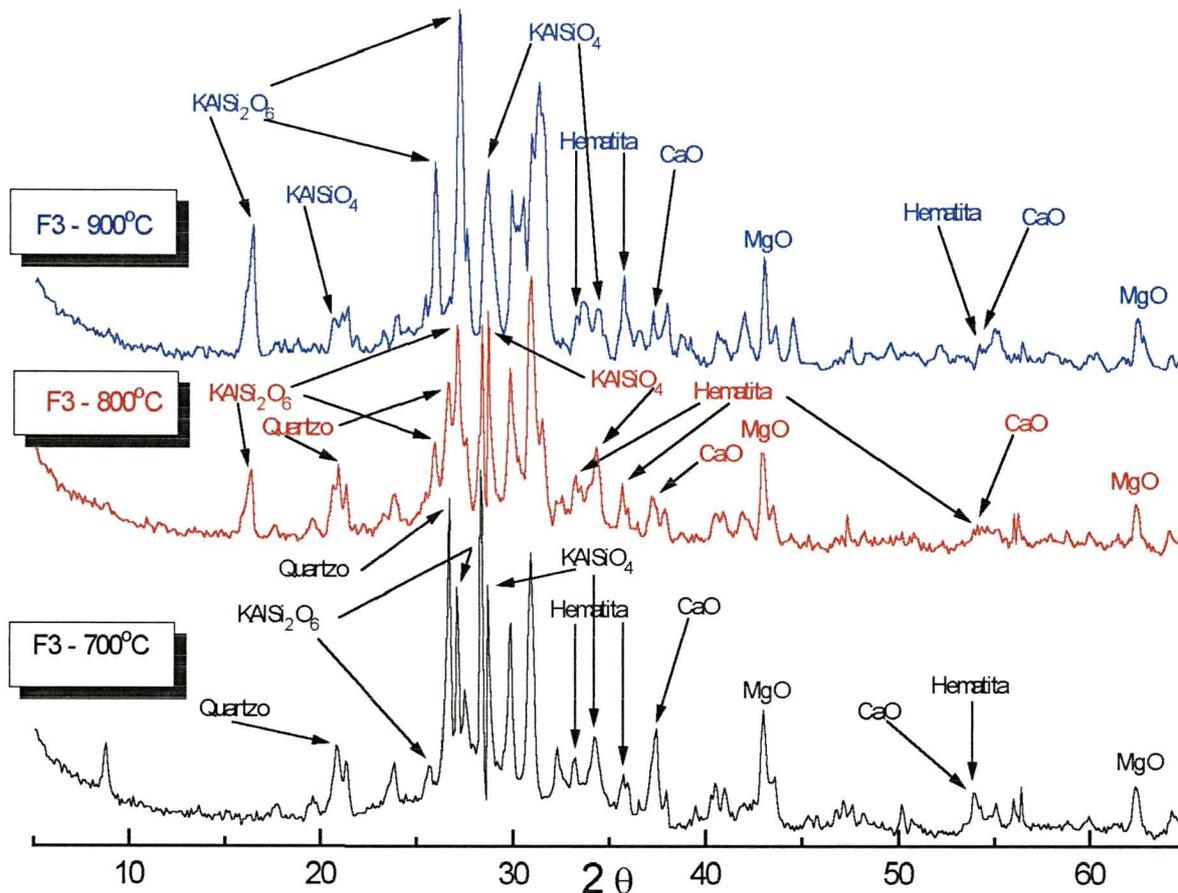


Figura 38 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 3; 700, 800 e 900°C.

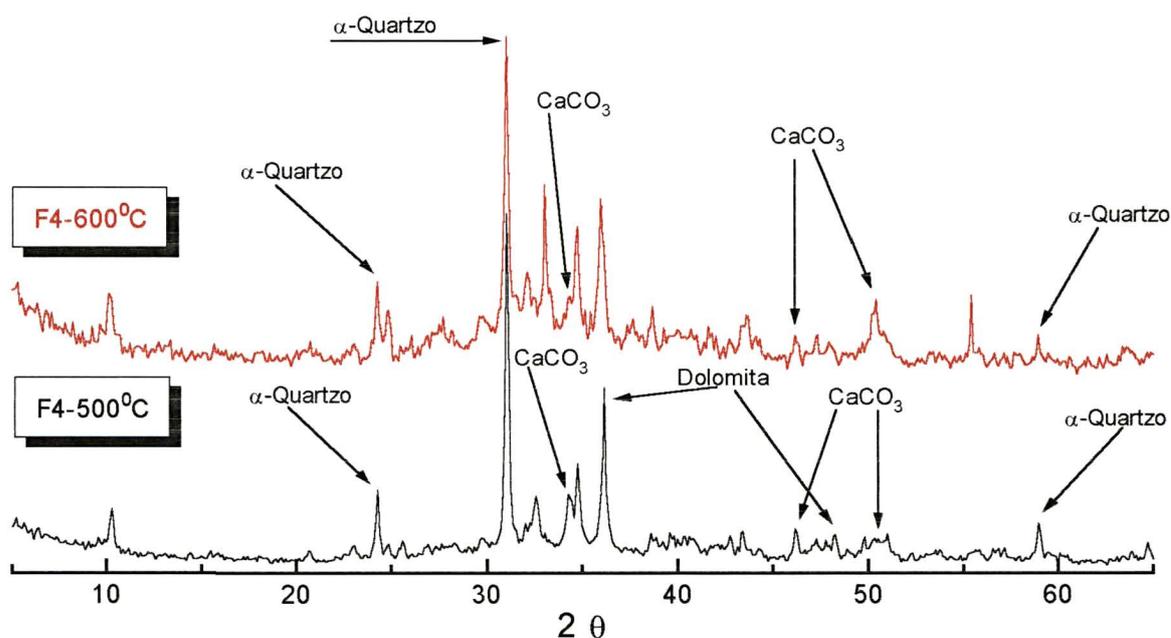


Figura 39 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 4, sintetizados a 500 e 600°C.

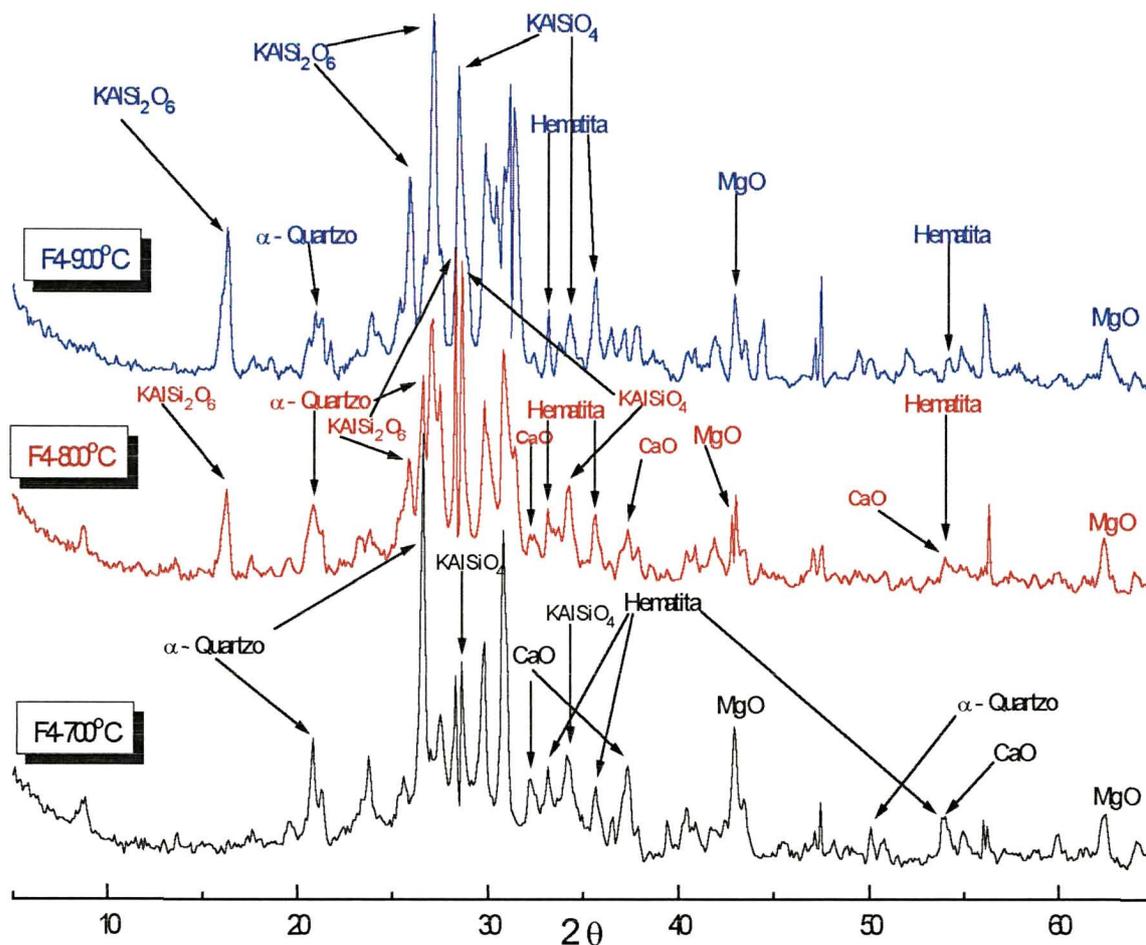


Figura 40 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 4; 700, 800 e 900°C.

Na figura 40 observa-se a formação dos silicatos a partir de 700°C, sendo que ainda existem picos correspondentes ao quartzo. Aos 900°C os picos referentes aos silicatos, Kalsilita e Leucita, encontram-se com a máxima intensidade. Picos referentes aos óxidos de cálcio e magnésio também são observados, mostrando que houve a decomposição do calcário dolomítico. Picos correspondentes a hematita já eram esperados uma vez que as amostras apresentam na sua composição o mineral pirita (Figura - 30), e esta sofre o processo de oxidação resultando na formação deste óxido de ferro.

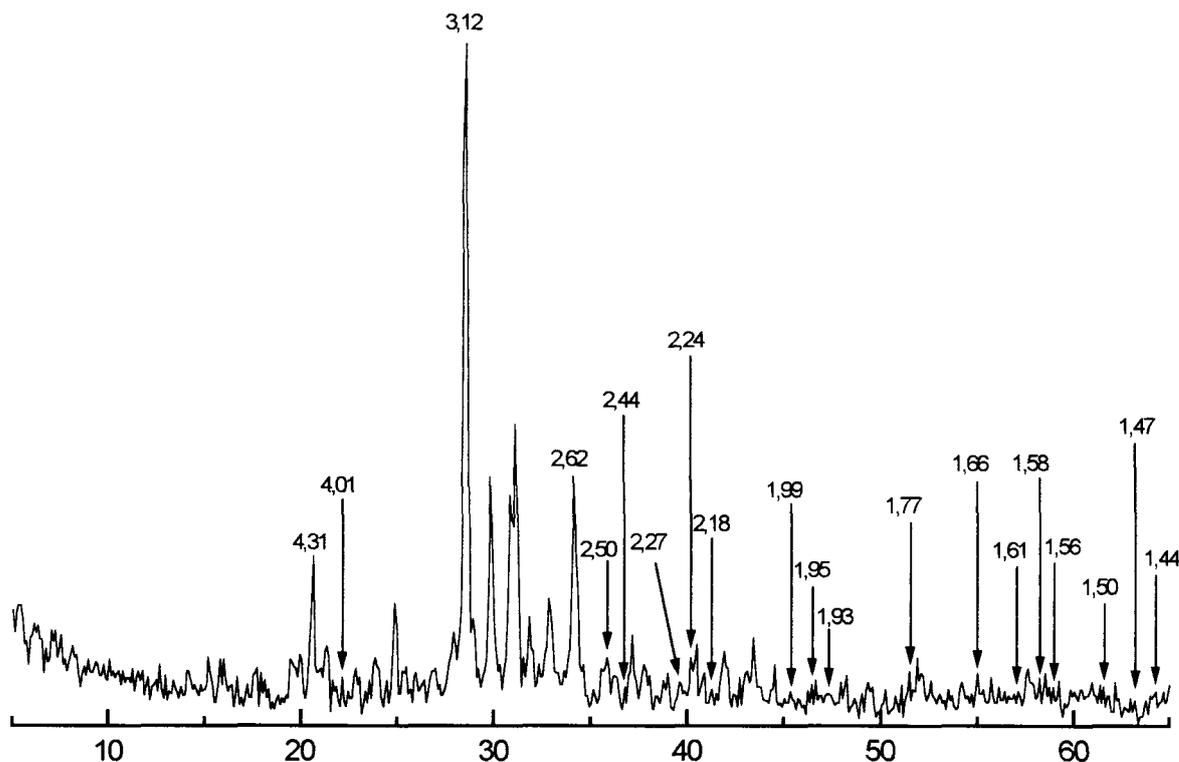


Figura 41 - Difratoograma de raios-X do fertilizante 5, 900°C.

Na figura 41 referente ao fertilizante 5, observa-se praticamente a formação de um único composto, quando comparado aos outros difratogramas, em que a síntese tenha ocorrido também aos 900°C. Analisando-se os picos devidamente identificados com os valores de “d” (Tabela 3), chega-se a constatação da formação de um silicato de potássio e magnésio, denominado de estrutura do tipo Kalsilita que apresenta a fórmula $\alpha - K_2MgSi_3O_8$. Estes dados concordam com os encontrados por Hughes (1966), que identificou primeiramente a estrutura do tipo Kalsilita. Cruzando-se as informações de infravermelho com as de difração de raios X, observam-se que para o fertilizante 5 existe banda de absorção de infravermelho na região de 683 cm^{-1} indicando a presença de absorção do grupo Mg-OH (RUSSEL, 1970).

Como não são observados picos no difratograma de raio X referentes ao óxido de magnésio, conclui-se que todo ele esteja presente na estrutura do silicato.

Tabela 3 - Dados de difração obtidos por (Hughes - 1966) e deste trabalho.

Índices de Miller (hkl)	Intensidades (Hughes)(u.a.)	d (Å) ⁰ Hughes	Intensidades deste trabalho (u.a.)	d (Å) ⁰ deste trabalho
002	15	4.328	25	4.309
101	50	4.005	7,3	4.006
102	100	3.118	100	3.124
110	55	2.611	44,7	2.621
111	15	2.497	10	2.502
103	10	2.433	6	2.443
200	5	2.262	5,3	2.257
112	10	2.236	10,2	2.242
201	10	2.187	5,6	2.184
004	10	2.167	5	2.174
202	10	2.005	5,3	2.000
203	5	1.779	8	1.774
211	5	1.676	5	1.677
114	5	1.666	7,6	1.669
105	10	1.619	5	1.617
212	15	1.588	7	1.584
300	10	1.505	6	1.506
213	10	1.469	4	1.471

III.5 - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA(EAA)

Até recentemente a espectrofotometria de absorção atômica de chama foi a técnica mais amplamente usada de todos os métodos atômicos espectrais para determinação quantitativa de metais, por causa da sua simplicidade, eficiência e custo relativamente baixo (SKOOG & LEARY, 1992).

A EAA é uma das técnicas de análise de fotometria de chama, e está baseada no fato de que quando uma solução contém íons de metal e é aspergida em uma chama, pode-se formar um vapor que contém os átomos do metal. Alguns destes átomos gasosos podem ser promovidos a um nível energético que seja suficientemente elevado para permitir a emissão (espectroscopia de emissão atômica) ou absorção (espectroscopia de absorção atômica) da radiação característica do metal em questão,(BASSET et al. ,1981).

A espectrometria de absorção atômica é particularmente apropriada para a rápida determinação de quantidades traços de metais e metalóides em solução, (PAPP, 1994).

O processo pelo qual átomos gasosos dos metais são produzidos na chama pode ser resumido da seguinte maneira: Quando uma solução contendo um composto adequado do metal a ser investigado é aspergida em uma chama, ocorre primeiramente evaporação do solvente. Em seguida ocorre a dissociação do composto em seus átomos componentes, que inicialmente estarão no estado fundamental, (BASSET et al. ,1981). Logo a seguir, os átomos são mais energizados pelo próprio calor da chama, emitindo radiação característica (EEA) ou absorvendo radiação para promover seus elétrons mais externos (EAA).

Primeiro a EAA foi usada para a caracterização química das matérias-primas, conforme os resultados já mostrados anteriormente (Página 25). Também serviu para mostrar a composição do produto final obtido, conforme tabela - 4.

Tabela 4 - Composição do produto final obtido, Fertilizante 5, % totais.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	MgO	<i>N.D.</i>
<i>Produto Final</i>							
<i>Fertilizante 5</i>	34,0%	6,61%	3,93%	29,0%	12,9%	5,47%	8,09%

Apenas os resultados do fertilizante 5, sintetizado a 900°C foram mostrados, pois foi a mistura que deu o resultado esperado inicialmente, ou seja, a estrutura do silicato de potássio, α -Kalsilita. Uma vez conseguida a estrutura desejada várias sínteses foram feitas para a confirmação dos resultados, esta confirmação se deu principalmente pela técnica de difração de raios-X, que foi descrita no item **III. 4**.

Posteriormente vários testes foram realizados para verificar a solubilidade em: solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 mol/L, solução aquosa de ácido cítrico 0,1 mol/L e água. Estes testes de solubilidade foram efetuados segundo metodologia oficial de análises (AOAC, 1990), existentes nos Países produtores deste tipo de fertilizante (USA, Japão), uma vez que no Brasil esta modalidade de fertilizante ainda praticamente não existe, portanto não há normas sobre uma metodologia apropriada para a análise.

Existem duas metodologias empregadas no Brasil, pelos órgãos oficiais de fiscalização, para a avaliação de fertilizantes minerais de potássio; método do tetrafenilborato de sódio e método de fotometria de chama, (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1983)

A extração realizada nos produtos finais obtidos conforme metodologia da AOAC, descritos no item **II. 2**, referentes as análises de solubilidade estão resumidas na tabela - 5, em seus valores médios.

Tabela 5 - Resultados das análises de solubilidade do produto final, Fertilizante 5, nos seus teores totais.

	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	K₂O
				%		
H₂O	0,50	0,00	0,00	0,75	0,02	6,90
HCl 0,5 mol/L	25,80	5,28	3,93	12,32	5,47	29,00
Ácido cítrico 0,1 mol/L	17,50	4,12	2,45	9,02	4,80	23,22

IV - CONCLUSÕES

As técnicas de análise térmica, difração de raios-X e IVTF permitiram verificar que as reações iniciam a partir de 550°C, porém somente a 900°C é que os picos de difração de raios-X atingem a máxima intensidade, sendo portanto possível a identificação da estrutura do tipo Kalsilita através desta técnica.

Pelos resultados da espectrofotometria de absorção atômica conclui-se que o produto obtido, silicato de potássio e magnésio, usando-se excesso de calxisto e K_2CO_3 , calcinados a 900°C por 3 horas, apresenta solubilidade de 23% em termos de K_2O e 4,8% em termos de MgO em solução aquosa de ácido cítrico 0,1 mol/L; 7% de solubilidade em termos de K_2O e 0,02% em termos de MgO em água.

Analisando-se conjuntamente as informações das técnicas empregadas, pode-se concluir que houve a formação da estrutura do tipo Kalsilita ($\alpha - K_2MgSi_3O_8$), concordando com os dados encontrados por Hughes (1966), porém apresenta diferenças quanto a intensidade dos picos, supondo a presença de uma estrutura polimórfica altamente substituída que leva para uma outra estrutura cristalina.

Pelos resultados apresentados, que apontam serem promissores, propõe-se a continuidade deste trabalho, uma vez que esta é uma pesquisa inicial a respeito de um tipo de fertilizante inexistente no Brasil. Seria necessário a confirmação da metodologia de produção do fertilizante em uma escala industrial (piloto) e ensaios de fertilidade testando-se o seu efeito fertilizante em vários solos e plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AFONSO, J.C.; SCHMAL, M.; CARDOSO, J.N. Hydrocarbon distribution in the Irati shale oil. **Fuel** v. 73, (3): 363-366, 1994.
2. AHMED, I.U.; ATTOE, O.J.; ENGELBERT, L.E.; COREY, R.B. Factors Affecting the Rate of Release of Fertilizer From Capsules. **Agronomy Journal**, 495 - 499, 1963.
3. ALLEN, S.E.; MAYS, D.A. Coated and other slow-release fertilizers for forages. **In Forage Fertilization. Am. Soc. Agron.** 559-582, 1974.
4. ALVA, A.K. Differential Leaching of Nutrients from Soluble vs. Controlled-Release Fertilizers, **Environmental Management** v. 16, n^o 6, p. 769 - 776, 1992.
5. AOAC, Association of Official Analytical Chemist - **Official Methods of Analysis**, 15th ed., Virginia - USA, 1990.
6. BALLICE, L., YÜKSEL, M., SAGLAM, M. SCHULZ, H.; HANOGLU, C. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the thermogravimetrically derived pyrolysis kinetics of oil shales. **Fuel**, 74(11), 1618-1623, 1995.
7. BANNISTER, F.A.; HEY, M.H. Kalsilite, a polymorph of KAlSiO_4 , from Uganda. **Miner. Mag.** 26, 218 - 224, 1942.
8. BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFERY, G.H.; MENDHAN, J. **VOGEL - Análise Inorgânica Quantitativa**, 4^a edição, Ed. Guanabara Dois, 1981.
9. BELL, A.M.T.; HENDERSON, C.M.B.; REDFERN, S.A.T.; CERNIK, R.J.; CHAMPNESS, P.E.; FITCH A.N.; KOHN, S.C. Structures of Synthetic $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ Leucites by Integrated X-ray Powder Diffraction, Electron Diffraction and ^{29}Si MAS NMR Methods, **Acta Cryst.** B50, 31-41, 1994.
10. BELTRAME, L.F.S.; IOCHPE, B.; DA ROSA, S.M.; DE MIRANDA, T.L.G. Lixiviação de íons em solo cultivado com arroz irrigado por inundação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 16: 203-208, 1992.
11. BIGARELLA, J.J. Geologia da Formação Irati. **In: Simpósio sobre Ciência e Tecnologia do Xisto**, Curitiba, 1971.
12. BOARETTO, A.E.; CHITOLINA, J.C.; YOCOGAWA, W.H.; DE PIERI, J.C.; SOARES, E. Silicatos de potássio obtidos por tratamento hidrotermal de rochas potássicas como fontes de potássio para o tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill) estaqueado. **Revista de Agricultura**, vol. 58, n^o 3, 233-245, 1983.

13. BOOK, O.J.; CATANI, R.A.; FREIRE, E.S. Adubação da batatinha: experiências com leucita, sulfato e cloreto de potássio. **Bragantia**, vol. 19, n° 51, 811-828, 1960.
14. BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. “The nature and properties of soils”. Trad. Antônio B.N. Figueiredo Filho, 7ª ed., Livraria Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 1989.
15. BROWN, M.E. **Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications**. Chapman and Hall, USA, 1988.
16. BURCHILL, P.; RICHARDS, D.G.; WARRINGTON, S.B. A study of the reactions of coals and coal minerals under combustion-related conditions by thermal analysis-mass spectrometry and other techniques. **Fuel**, vol. 69, 1990.
17. CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física dos solos. **Boletim Técnico n° 106**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1986.
18. CAPUDI, G.G. Cinética e mecanismo de decomposição térmica do xisto da Formação Irati. Instituto de Química, **Tese - Mestrado** – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
19. CARANGELO, R.M.; SOLOMON, P.R.; GERSON, D.J. Application of TG-FT-IR to study hydrocarbon structure and kinetics, **Fuel**, vol. 66, 960-967, 1987.
20. CARVALHAES, S.F.; CARDOSO, J.N. Hidrocarbonetos lineares e ramificados do Xisto da Formação Irati. **An. Acad. Bras. Ciênc.** 58(1), 17-25, 1986.
21. CATANI, R.A.; GALLO, J.R. A disponibilidade do potássio da “Leucita de Poços de Caldas”, estudada por meio do arroz. **Anais da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**, vol. 17, 30-35, 1960.
22. CHATZOUDIS, G.K.; VALKANAS, G.N. Lettuce plant growth with the use of soil conditioner and slow-release fertilizers. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 26(15-16), 2569-2576, 1995.
23. CORONEOS, C.; HINSINGER, P.; GILKES, R.J. Granite powder as a source of potassium for plants: a glasshouse bioassay comparing two pasture species. **Fertilizer Research**, 45(2), 143-152, 1996.
24. CORREA DA SILVA, Z.C.; CORNFORD, C. The kerogen type, depositional environment and maturity of the Irati shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. **Org. Geochem.**, 8(6): 399-411, 1985.
25. COSTA NETO, C.; NETO, A.C.; NAKAYAMA, H.T.; de ALENCASTRO, R.B.; de ANDRADE, J.M.V. Estudo da natureza dos constituintes orgânicos do xisto. **An. Acad. Bras. Ciênc.** 41 (3), 357-366, 1969.

26. COSTA NETO, C. **Química do xisto do Irati**. In: Simpósio sobre ciência e tecnologia do xisto, Curitiba, 1971.
27. COSTA NETO, C.; NAKAYAMA, H.T.; SCOFIELD, A. de L.; de ALENCASTRO, R.B. Perfil de distribuição de elementos químicos e de minerais ao longo de uma coluna estratigráfica da Formação Irati. **An. Acad. Bras. Ciênc.** 49(1) 127-138, 1976.
28. COSTA NETO, C.; SCOFIELD, A. de L. Análise térmica do Xisto do Irati. **An. Acad. Brasil. Ciênc.** 49(3)1977.
29. COSTA NETO, C.; FURTADO, E.G.; CONCHA, F.J.M.; CARDOSO, J.N.; QUADROS, Anomalies in the stratigraphic distribution of hydrocarbons in the Irati oil shale. **Chem. Geol.**, 23: 181-192, 1978.
30. DAVIS, J.G. Provision of mid-season potassium requirements in cotton with slow release potassium applied pre-plant. **Journal of Plant Nutrition**, 19(1), 1996.
31. DE ANDRADE, J.P. Sobre as possibilidades econômicas da industrialização do xisto pirobetuminoso, "Com especial referência à Formação Irati". **Tese de concurso da Escola de Química da Universidade do Paraná**,1953.
32. DRITS, V.A. et al. Synthesis of a new hydrated layer silicate containing magnesium in the tetrahedra. **Internat. Geology Rev.** v. 21 (5), 610 - 614, 1979.
33. Duncan, D.C. Geologic setting of oil shale deposits and world prospects. **Proc. 7th World Petrol. Congr.**, México, 3: 659-667, 1967.
34. EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. Ed. USP, v. 2, p.351-363, São Paulo, 1972.
35. EWING, G.W. **Métodos instrumentais de análise química**. Ed. USP, v. 1, p.100-128, São Paulo, 1996.
36. FELICÍSSIMO JR.J. Fertilizantes minerais. **Revista do Instituto Geográfico e Geológico**, 18, 77-91, 1966.
37. FONSECA, M.C.; DA CUNHA, T.P.; FONSECA, M.V. DE A.; SANTOS, P. DE S. Estudos comparativos preliminares de caracterização química e mineralógica de amostras de xistos original e pirolisado do Processo Petrosix. **Cerâmica**, 30 (174), 145 - 160, 1984.
38. FONSECA, M.C.; da CUNHA, T.P.; FONSECA, M.V. de A.; SANTOS, P. de S. Estudo das propriedades após a queima, em atmosfera oxidante, do xisto pirolisado do Processo Petrosix. **Cerâmica**, 30(175), 183- 198, 1984.

39. FRANCO, C.M.; MEDINA, H.P. Arrastamento de potássio e fósforo pela água de infiltração do solo. **Bragantia**, 19:LXXIII-LXXVI, 1960.
40. FUJIMORI, K. Desenvolvimento da tecnologia de produção do fertilizante potássico tipo kalsilita, próprio para agricultura tropical a partir das rochas potássicas. **Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia**, Rio de Janeiro, 4892-4902, 1984.
41. GOMES, C.F. **ARGILAS - O que são e para que servem**, Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 1986.
42. GOMES, R.C.; MANGRICH, A.S.; COELHO, R.R.R.; LINHARES, L.F. Elemental, functional group and infrared spectroscopic analysis of actinomycete melanins from brazilian soils. **Biol. Fertil. Soils**, 21: 84-88, 1996.
43. GOODMAN, B.A.; HALL, P.L. Eletron paramagnetic resonance spectroscopy. In: Wilson, M.J. (Ed.) **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London: Chapman & Hall, p. 173-225, 1994.
44. GRIM, R.E.; ROWLAND, R.A. Differential thermal analysis of clays and shales, a control and prospecting method. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 27 (3), 1944.
45. HUGHES, H. Formation of alkali silicates and alumino-silicates and their occurrence in blast furnaces. **Trans. Br. Ceram. Soc.** 65 : 661 - 679, 1966.
46. ILCHENKO, V.; GUIMARÃES, D., Sobre a possibilidade de utilização agrícola dos sienitos nefelínicos do planalto de Poços de Caldas, MG. **Avulso n° 15**, III de Minas Gerais, 1953.
47. **INDEX AND SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA FOR MINERALS**. American Society for Testing and Materials. Compiled of the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Philadelphia, (1965).
48. JACKSON, M.L. ET AL. Crystal chemistry of soils. I. The fundamental structure groups and families of silicate minerals. **Soil Science Society of America**, Proceedings, v. 13, p. 139-145, 1950.
49. LESSA, A.S.N.; ANDERSON, D.W. Laboratory estimation of nutrient losses by leaching on an Oxisol from Brazil. **Tropical Agriculture** (Trinidad), v. 73(2), 100-107, 1996.
50. LIMA, M.C. de A.; LEITE, J.P.; LYRA, M. de A. Emprego de rochas trituradas como fertilizante potássico na lavoura canavieira. Instituto de Pesquisas Agronômicas de Pernambuco. **Boletim Técnico n° 40**, p. 37, 1969.
51. LOPES, A.S. Mineralogia do potássio em solos do Brasil. **Em: Simpósio sobre potássio na agricultura brasileira**, Londrina, Fundação IAPAR, 1982.

52. MALAVOLTA, E.; CROCOMO, O.J. O potássio e a planta. **Em: Simpósio sobre potássio na agricultura brasileira**, Londrina, Fundação IAPAR, 1982.
53. MANGRICH, A. S. 9^o CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE. **Anais**. v. 2, p. 466-477, 1997.
54. MANGRICH, A.S.; LERMEN, A.W.; SANTOS, E.J.; GOMES, R.C.; COELHO, R.R.R.; LINHARES, L.F.; SENESI, N. Eletron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycete melanins. **Biol. Fertil. Soils**, n. 26, p. 341-345, 1998.
55. MELO, W.J.; MARQUES, M.O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R.A. E LEITE, S.A.S. Efeitos de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 18, p. 449 - 455, 1994.
56. MENDES, J.C.; PETRI, S. **Geologia do Brasil**. Instituto Nacional do Livro, Rio de Janeiro, 1971.
57. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, **Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes, Métodos Oficiais**. Secretária Nacional de Defesa Agropecuária, Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV), 1983.
58. NEPTUNE, A.M.L.; MURAOKA, T.; FUJIMORI, K. E VIDAL, A.A. Disponibilidade do potássio a partir de vários materiais potássicos, utilizando o arroz como planta indicadora. **Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, 37, 979-989, 1980.
59. NEVES, O.S.; CAVALERI, P.A.; ABRAMIDES, E.; FREIRE, E.S. Adubação do algodoeiro. X - Ensaio com diversos adubos potássicos. **Bragantia**, vol.19, n° 12, 183 - 200, 1960.
60. NOVOTNY, E.H. "Extração, Fracionamento e Caracterização da Matéria Orgânica do Solo", **Dissertação de Mestrado**, UFPR - Curitiba, 1997.
61. **OIL SHALE, A SCIENTIFIC-TECHNICAL JOURNAL**. Disponível na INTERNET. <http://gaia.gi.ee/oilshale/board>, 29/09/98.
62. OWENS, D.S.; JOHNSON, G.V. Fertilizer nutrient leaching and nutrient mobility: A simple laboratory exercise. **J. Nat. Resour. Life Sci. Educ.**, v. 25: 128 - 131, 1996.
63. PADULA, V.T. Estudos geológicos da formação Irati - sul do Brasil. **Boletim técnico PETROBRÁS**, 11(3), 407-430, 1968.
64. PAIM, S.; LINHARES, L.F.; MANGRICH, A.S.; MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biol. Fertil. Soils**, 10: 72-76, 1990.

65. PAPP, R.B. Atomic Absorption Spectrometry. **In: Instrumental methods for determining elements: Selection and Applications.** VCH Publishers, USA, 1994.
66. POPP, J.H. **Geologia Geral.** 2^a ed., Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1981.
67. PORTO ALEGRE, H.K. Estudo hidrogeoquímico em área reabilitada na mineração do xisto, em São Mateus do Sul, Paraná, Brasil. **Dissertação de mestrado,** UFPR-Curitiba, 1995.
68. RIGBY, G.R.; RICHARDSON, H.M. The occurrence of artificial kalsilite and allied potassium aluminium silicates in blast-furnace linings. **Mineralog. Mag.** 28, 75 - 89, 1947.
69. ROEDDER, E.W. The system K₂O-MgO-SiO₂ Part II, **American Journal of Science,** v. 249, 224 - 248, 1951.
70. ROTH, T.C.; RILEY, J.T.; PAN, W.P. The effect of limestone on the combustion of fuel blends. **Journal of Thermal Analysis.** v. 40, 249-255, 1993.
71. RUSSEL, J.D.; FARMER, V.C.; VELDE, B. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. **Mineralogical Magazine,** v.37, (292), 869 - 879, 1970.
72. RUSSEL, J.D.; FRASER, A.R. Infrared methods. In: WILSON, M.J. (Ed.) **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods.** London: Chapman & Hall, p. 11-67, 1994.
73. SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de argilas,** 2^a ed., vol. 1. Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1989.
74. SILVA, F.C.; BOARETTO, A.E.; BERTON, R.S.; ZOTELLI, H.B.; PEXE, C.A.; MENDONÇA, E. Cana-de-açúcar cultivada em solo adubado com lodo de esgoto – Nutrientes, metais pesados e produtividade. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v. 33, n.1, p. 1 - 8, 1998.
75. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, C.G.; MORRIL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds,** 3rd ed, Wiley, New York, 1974.
76. SINDICATO DA INDÚSTRIA DE ADUBOS E CORRETIVOS AGRÍCOLAS NO ESTADO DE SÃO PAULO - Brasil, Importação de Cloreto de Potássio - Fertilizante, **Circular** n° 003/98, 1998.
77. SKOOG, D.A. & LEARY, J.J. Atomic Spectroscopy Based Upon Flame and Electrothermal Atomization. **In: Principles of Instrumental Analysis,** 4th edition, Saunders College Publishing, USA, 1992.

78. SOPRANO, E.; ALVAREZ, V.H. Nutrientes lixiviados de colunas de solo tratadas com diferentes sais de cálcio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 13: 25 - 29, 1989.
79. SOUSA, J.J.F., VUGMAN, N.V.; MANGRICH, A.S. An ESR study on the Irati oil shale kerogen. **Chemical Geology**, 63, 17-20, 1987.
80. SOUSA, J.J.F., VUGMAN, N.V.; COSTA NETO, C. Free radical transformations in the Irati oil shale due to diabase intrusion. **Org. Geochem.**, 26 (3-4), 183-189, 1997.
81. SUGUIO, K. **Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica.** Ed. Edgard Blücher, 4ª ed., São Paulo, 1994.
82. TAN, K.H.; HAJEK, B.F. & BARSHAD, I. Thermal Analysis Techniques. **In: Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods**, 2th Edition, American Society of Agronomy - Soil Science Society of America, USA, 1986.
83. TAKAMATSU, A.A. E MANGRICH, A.S. Eletrochemical Monitoring of Heavy Metal Bioleaching by *Thiobacillus ferroxidans* in municipal sludge sewage. **XIII International Symposium on Environmental Biogeochemistry**. September, Bari – Itália, 1997.
84. **TIRANDO ÓLEO DE PEDRA.** Disponível na INTERNET.
<http://www.petrobras.com.br/portugue/tecnolog/centropq/teccen53>, 29/09/98.
85. TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. **Soil Fertility and Fertilizers**. 4 ed. New York : Macmillan Publishing Company, 1992.
86. TOKUNAGA, Y. Potassium silicate: a slow-release potassium fertilizer. **Fertilizer Research**, 30, 55-59, 1991.
87. VARISCO, A. O Processo Petrosix - A usina protótipo do Irati, **Simpósio sobre Ciência e Tecnologia sobre o Xisto**, Curitiba, 1971.
88. VETTERLE, C.P. “Uso da vinhaça como fertilizante em capineira de capim-elefante (*Pennisetum purpureum*), variedades Cameroun e Mineirão. 2º ano. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Viçosa - MG, 1985.
89. YAMADA, K.; DOMINGUEZ, L.G.; MANALO, L.A.; MERCADO, B.Y.; MANLILLIN, A.T.; PIGAO, C.G.; HOSODA, H.; KUWAGAKI, H.; ISHIBASHI, K. Studies on the production of slow release potassium silicate fertilizer using the internal heat type fluidized bed reactor. **Philippine Journal of Science** 123(4), 313-322, 1994.
90. YLÄRANTA, T., UUSI-KÄMPPIÄ, J.; JAAKKOLA, A. Leaching of phosphorus, calcium, magnesium and potassium in barley, grass and fallow lysimeters. **Acta Agric. Scand. Sect. B. Soil and Plant Sci.**, 46, 9-17, 1996.

91. WILLIAMS, K.A.; NELSON, P.V. Using precharged Zeolite as a source of potassium and phosphate in a soilless container medium during potted Chrysanthemum production. **Journal Amer. Soc. Hort. Sci.** 122 (5): 703-708, 1997.