

8. Potássio

Marisa Nascimento¹

Marisa Bezerra de Mello Monte²

Francisco Eduardo Lapido Loureiro³

1. INTRODUÇÃO

O elemento potássio, um dos dez mais abundantes na crosta terrestre, ocorre na natureza somente sob a forma de compostos. Além dos típicos minerais de minério formados por cloretos e sulfatos, o potássio está presente em numerosos outros: com teores acima de 10%, em uma centena de minerais e, em muitos mais com valores entre 2% e 10%, (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004). No decorrer do tempo geológico o intemperismo provoca a sua alteração química, gerando compostos de potássio solúveis que são transportados pelos rios para o mar e/ ou depositados em bacias fechadas ou interiores.

Desde a Antigüidade que se conhece, empiricamente, a importância do potássio no metabolismo das plantas. Há referências da utilização, como fertilizantes, de cinzas resultantes da queima de árvores, material contendo uma concentração expressiva de potássio, desde o século III a.C. Anterior à descoberta e exploração dos depósitos salinos, a produção consistia em sua totalidade na obtenção de K_2CO_3 , denominado à época de *pot ash*, produzido a partir de fontes naturais, entre outras, cinzas de madeira e salmouras provenientes de sal marinho (Canadian Potash Producer, 2001). Devido às pequenas quantidades obtidas, o produto era utilizado apenas para a produção de sabão, vidros e explosivos.

Hoje se sabe que *o potássio é um nutriente mineral essencial para as plantas e animais. /.../ é o terceiro mais abundante em nossos corpos, excedido apenas pelo cálcio e pelo fósforo. Mais de 85% do K do corpo humano é encontrado em órgãos essenciais /.../. Nem animais nem plantas podem sobreviver sem um suprimento adequado de K (POTAFOS / NUTRIFATOS, 1996)*

¹ Eng^a. Química/UFF, D.Sc. Metalurgia/COPPE-UFRJ, Bolsista CETEM/MCT

² Eng^a. Química/UFRJ, D.Sc. Metalurgia/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT

³ Geólogo/Universidade de Lisboa, Eng. Geólogo-ENSG/Univ. de Nancy, D.Sc./Universidade de Lisboa, Pesquisador Emérito do CETEM/MCT

Em 1851, o mineral carnalita, contendo cloretos de potássio e magnésio, começou a ser explotado em minas de Stassfurt, Alemanha, embora, naquela época, sem aplicação na área de fertilização de solos agrícolas. Dez anos depois, Adolph Frank (Schultz *et al.*, 1993) desenvolveu um processo para a produção de sal de potássio, a partir da carnalita, com pleno uso do produto, como fertilizante. Outras inovações tecnológicas de impacto similar e a descoberta de novas minas, conferiram à Alemanha a hegemonia do mercado de fertilizantes potássicos, o que perdurou até o início da década de 30 do século XX (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

Os Estados Unidos iniciaram a produção industrial de sal de potássio durante a 1ª Guerra Mundial, pressionados pela interrupção das exportações alemãs. Este fato estimulou não só a produção de KCl, mas também a prospecção e pesquisa de novas fontes, o que levou à descoberta de extensos depósitos próximos de Carlsbad, Novo México, em 1921. Hoje, cerca de 80% da produção americana provém do Novo México (Canadian Potash Producers, 2001), porém insuficiente para o consumo interno.

O mais importante depósito de sais de potássio na América do Norte foi descoberto durante a 2ª Guerra Mundial, em Saskatchewan, Canadá. Depois de solucionar os problemas decorrentes da localização da jazida a grande profundidades e da existência de lençóis freáticos na zona do jazimento, várias minas entraram em operação em 1960. Atualmente, o Canadá é o maior produtor de sais de potássio.

Todo o hemisfério sul é pobre de depósitos de potássio: apenas há uma mina em operação, a de Taquari-Vassouras (SE) que, em 2002, atendeu apenas a cerca de 10% das necessidades do País em sais de potássio (DNPM, 2004).

Atualmente, os minérios potássicos são beneficiados em três principais circuitos de operação: i) dissolução em meio aquoso e cristalização; ii) flotação e iii) separação eletrostática. O processo de dissolução/cristalização é um dos mais antigos enquanto que o processo de flotação de sais de potássio foi introduzido nos Estados Unidos em 1918. A separação eletrostática foi inicialmente utilizada em larga escala nas usinas da Alemanha, para separação de minerais de minério complexo.

Potássio e fósforo revestem-se de grande importância na agricultura brasileira, pelas características dos seus solos. Com efeito, no Brasil, a proporção média de consumo N : P₂O₅ : K₂O, em 2003, foi de [1 : 1,6 : 1,7] (ANDA, 2004), enquanto que a média mundial é de [1 : 0,4 : 0,3] e para outros países grandes

produtores de alimentos como França, EUA e China, essa relação é, respectivamente, [1 : 0,4 : 0,6], [1 : 0,4 : 0,4] e [1 : 0,4 : 0,1] (Armelin, 1999). Ou seja, no Brasil a proporção de potássio e fósforo em relação ao nitrogênio, necessária à fertilização dos solos, é bem superior à de outros grandes produtores agrícolas (Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003).

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

2.1. Mineralogia

O potássio está presente em numerosos minerais, a maioria com presença significativa de potássio na sua rede cristalina, mas apenas um pequeno número deles, constituídos por cloretos e/ou sulfatos, são considerados de interesse econômico devido, principalmente, ao seu conteúdo em potássio e à sua fácil solubilização. Embora os feldspatos constituam o mais abundante grupo de minerais da crosta terrestre e a maioria deles apresentem teores elevados de potássio, não são considerados minerais de minério pela dificuldade de extração do potássio. De fato, apenas a silvita (KCl) e a carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são largamente processadas como minerais de potássio. Outros, menos explorados, são os sulfatos langbeinita ($\text{KMg}_2(\text{SO}_4)_3$), polihalita ($\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e kainita ($4\text{KCl} \cdot 4\text{MgSO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$). A maioria dos minerais contendo potássio em sua rede cristalina (caso do grupo dos feldspatos e alguns do grupo da mica) são insolúveis e o processo de dissolução só é possível a partir de forte ataque químico acompanhado de tratamento térmico. Daí não serem considerados como minerais de minério, para aplicação como fertilizantes (Nascimento e Lapido-Loureiro, 2004).

A silvita é o mineral industrial com a maior percentagem de potássio (cerca de 52,5%). Cristaliza em estrutura hexoctaédrica, cúbica de face centrada, similar à estrutura do sal-gema, porém sua célula unitária tem maiores dimensões (Betejetin, 1977). Constitui-se ainda minério típico de potássio, uma mistura de silvita (KCl) e halita (NaCl) que se designa por silvinita.

A Tabela 1 apresenta os cloretos e sulfatos de potássio mais comuns. Formam-se principalmente em antigos lagos e extensos depósitos de origem marinha.

Tabela 1: Minerais de potássio e seus teores equivalentes em peso (%) (Harben, 1995).

Minerais	Fórmula	Teores Equivalentes (%)			
		K	KCl	K ₂ O	K ₂ SO ₄
Silvita*	KCl	52,44	100,00	63,17	---
Carnalita*	KCl.MgCl ₂ .H ₂ O	14,07	26,83	16,95	---
Silvinita*	KCl + NaCl	---	---	10–35	---
Kainita**	4 KCl.4MgSO ₄ .H ₂ O	15,71	29,94	19,26	---
Arcanita	K ₂ SO ₄	44,88	---	54,06	100,00
Glaserita	3 K ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	35,29	---	42,51	78,63
Langbeinita**	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄	18,84	---	22,69	41,99
Leonita	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄ .4H ₂ O	21,33	---	25,69	47,52
Polyhalita**	K ₂ SO ₄ .MgSO ₄ .2CaSO ₄ .2H ₂ O	12,97	---	15,62	28,90

*Principais minerais de minério

**Minerais de minério secundários

2.2. Geologia

Depósitos de minerais como a halita (NaCl), muito abundante, silvita (KCl) e carnalita (KMgCl₃.6H₂O) formaram-se por evaporação gradual de águas salinas, em bacias fechadas, pouco profundas. As “camas” de sal assim formadas, principalmente no hemisfério norte, durante o Paleozóico superior, Permiano (345 a 280 M.a.) e Devoniano (435 a 395 M.a.), foram recobertas, no tempo geológico, por outros depósitos sedimentares.

Um dos mecanismos prováveis de formação dessas camadas de sais, que podem possuir espessuras consideráveis, é o seguinte: a água dos rios transporta, em solução, diversos sais solúveis e quando deságuam em mares fechados cuja evaporação seja igual ou superior ao aporte das águas fluviais, a concentração dos sais passa a aumentar progressivamente. Pela a elevação do nível dos oceanos, essas bacias podem ser invadidas por águas de mar aberto, ricas de NaCl. Pelo contrário, em períodos de estações chuvosas, podem perder a saturação. Dessa forma se explica a alternância, de camadas mais ricas de KCl, NaCl ou de argilas estéreis. Hoje, esses depósitos são encontrados, com freqüência, a grandes profundidades.

Os depósitos de halita podem também ter sido formados quando volumes consideráveis de água marinha foram isolados dos oceanos por formação de barras arenosas e subsequente concentração de NaCl por evaporação.

As camadas de sais de potássio apresentam-se, freqüentemente, interestratificadas com outros sais a exemplo do NaCl. Na Província de Saskatchewan (SK), no Canadá, a mais importante província mineira em escala mundial, as camadas de minério ocorrem a profundidades que oscilam de 1.000 m na parte central a 3.000 m junto da fronteira com os EUA. Nesta região as camadas são quase horizontais, com espessuras entre 2,5 e 3,5 m para as de sais de potássio.

As deformações tectônicas podem dar origem a morfologias especiais, complexas, devido à grande plasticidade do material salino e à sua propriedade de passar ao estado fluido quando sujeito a grandes pressões. Domos e elevações em forma de vaga são comuns.

No Brasil as reservas medidas de potássio são da ordem de 1,5 bilhão de toneladas (DNPM, 2004) incluindo-se aí as reservas de silvinita e carnalita. Atualmente os depósitos mais explorados encontram-se no estado de Sergipe. Estes depósitos foram descobertos em 1963 durante trabalhos de prospecção de petróleo na região. Sabe-se que há uma associação freqüente entre domos salinos e petróleo (Baltar *et al.*, 2001).

Em Sergipe as reservas de potássio totalizam cerca de 504 milhões de toneladas de silvinita e 12,9 bilhões de toneladas de carnalita (medidas + indicadas + inferidas). Seus teores são de aproximadamente 9,7 e 8,3% de K₂O contido, respectivamente. Esses depósitos encontram-se nas sub-bacias evaporíticas de Taquari-Vassouras e Santa Rosa de Lima, municípios de Rosário do Catete, Carmópolis, Santa Rosa de Lima. Dessas reservas apenas 129,6 milhões de toneladas de silvinita se definiram passíveis de serem explotadas após a introdução de índices de abatimento geológico e parâmetros de minerabilidade. Já foram explotadas cerca de 21,7 milhões de toneladas de minério, desde 1985 (DNPM, 2003).

Os depósitos na Amazônia foram descobertos em 1955 durante o programa de pesquisa de petróleo pela PETROBRAS. As camadas de salgema estão associadas à seqüência de evaporitos do Paleozóico Superior na região de Nova Olinda. Posteriormente, trabalhos de sondagem efetuados em outras áreas do médio Amazonas, região de Tapajós, de Nhamundá-Trombetas e de Nova Olinda-Maués revelaram outras ocorrências de depósitos. De acordo com o

Sumário Mineral Brasileiro as reservas de silvinita descobertos na Amazônia somam um bilhão de toneladas (DNPM, 2004).

O depósito de Nova Olinda é formado por sedimentos químicos-evaporíticos que se localizam na parte superior do Carbonífero da Bacia do Amazonas. Existem nessa região horizontes de salgema, sais de potássio, gipsita, anidrita e calcário.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

A lavra e o processamento dos minerais de potássio seguem tradicionalmente três rotas:

- (i) Mineração subterrânea convencional seguida do processo de flotação (82% da produção mundial utiliza esse tipo de processo);
- (ii) Mineração por dissolução seguida da cristalização fracionada dos sais (12% da produção mundial);
- (iii) Evaporação solar a partir de salmouras, seguido de flotação ou com algumas variantes como separação eletrostática ou cristalização a frio (cerca de 6%).

3.1. Lavra

Minérios de potássio em leitos sólidos, a profundidades não maiores que 1400 m, são extraídos principalmente por métodos convencionais de mineração subterrânea mecanizada. Variações da técnica do tipo “câmaras e pilares” são comumente usadas (IFA, 2002). Outras técnicas, em particular a de mineração por dissolução, também podem ser usadas.

Na maioria das minas, o sal de potássio é minerado a partir de depósitos “subhorizontais”. Geralmente as câmaras são criadas pela remoção do sal e pilares permanecem entre elas para sustentação (Bauer, 1993).

Em Colonsay-SK, Canadá, a extração de minério de potássio realiza-se pelo processo de “câmaras e pilares”. A profundidade é de aproximadamente 1.000 m. A empresa que explora o minério, a IMC Global Inc., levou cinco anos na abertura do primeiro poço, tais as dificuldades encontradas. No processo de lavra são utilizadas máquinas mineradoras contínuas, cujos rotores têm capacidade de

extrair até 19 t/min de minério potássico. As câmaras têm larguras que podem variar entre 18 e 23 m e comprimentos de mais de 914 m. Os pilares, blocos não minerados entre as câmaras, dão suporte para o teto superior da mina. Esse método só permite a extração de 45% do total. No Novo México, EUA a IMC Global Incorporation também produz minério potássico utilizando o mesmo sistema de “câmaras e pilares”. O minério é extraído numa série de câmaras com largura média de ~ 10 m suportadas por pilares que são minerados em uma segunda etapa. Cerca de 72% do minério potássico é extraído durante a primeira etapa. A segunda fase eleva a capacidade da mina para 90% (IMC Global Inc, 2003).

Os depósitos muito profundos do norte da Alemanha, começaram ser lavrados pelo teto das câmaras, processo que foi seguido mais tarde pela mineração do piso (Bauer, 1993).

A mina de Taquari-Vassouras, a única em operação no Brasil, também é lavrada com a técnica de “câmaras e pilares”. A existência de lençóis aquíferos trouxe dificuldades na abertura dos poços da mina, que tiveram que ser recobertos por concreto especial e um tipo de resina epóxi para a sustentação e impedir o inundamento. A ocorrência de *grisú* (gases explosivos) relacionado com a proximidade de áreas petrolíferas na região ainda aumentou mais a dificuldade da exploração do minério potássico. A mina de Taquari-Vassouras é composta de um poço principal, e um outro de serviço, com 5 m de diâmetro e 450 m de profundidade. A extração, feita por três mineradores contínuos do tipo Marietta, produz cerca de 1,16 t/min e um minerador de cabeça de corte do tipo Alpine com capacidade de produção de 0,7 t/min. A recuperação na lavra da mina é de 46% (Baltar *et al.*, 2001).

Problemas semelhantes ao de Taquari-Vassouras acontecem na mina de Boulby, Reino Unido. Os poços principais foram abertos em uma zona geológica onde havia ocorrência de gases explosivos e formações aquíferas, motivos esses que ocasionaram uma construção especial do poço (ICL Fertilizers, 2003).

O processo de mineração por dissolução é normalmente empregado quando a extração subterrânea não é economicamente exequível, devido à profundidade dos depósitos e assim a técnica de injeção de água apresenta-se comparativamente mais econômica. Esta técnica possui algumas vantagens como, por exemplo, a eliminação do custo de perfuração de poços. Além disso, depósitos que originalmente eram explotados por mineração convencional podem passar a utilizar essa técnica no final de suas operações, com o objetivo de um melhor aproveitamento do depósito.

Desde 1964, a Kalium Chemicals em Saskatchewan extrai uma salmoura a uma profundidade de 1.500 m pelo processo de dissolução obtendo KCl de alta pureza. O processo baseia-se na injeção de H₂O ou uma solução diluída de KCl por um sistema de perfuração no interior do leito do depósito. A solução já concentrada em KCl é então bombeada para a superfície e alimenta a etapa de cristalização. O sal de rocha acima do leito de potássio é protegido da dissolução por um colchão de óleo ou ar. A salmoura produzida passa por uma série de evaporadores para a cristalização do NaCl e o KCl é então produzido em uma série de refrigeradores a vácuo.

Em Utah (EUA), a mineração convencional foi encerrada por problemas geológicos e técnicos. Passou então a ser executada por dissolução, em 1972. Poços e cavidades subterrâneas foram inundados pela água que deu origem à formação da salmouras. Trazida à superfície, passa por um processo de evaporação solar para produzir uma mistura de cloretos de sódio e de potássio que segue para a planta de flotação, produzindo KCl com 60% de K₂O (Schultz, 1993).

3.2 Processamento

As etapas no processamento do minério potássico são geralmente britagem, moagem, deslamagem, separação seletiva dos minerais e secagem do produto final, seguindo-se as etapas de compactação ou granulação (Internacional Fertilizing Industry Association, 2002). Um esquema simplificado é mostrado na Figura 1.

O KCl é separado seletivamente do NaCl no minério silvinítico para produzir basicamente três granulações de produtos. Isto é levado a efeito a partir das operações de redução de tamanho das partículas do minério em britadores de impacto e moinhos de barras e, a seguir, o minério deslamado segue para as unidades de flotação. O cloreto de sódio, constitui o rejeito e, em geral, é descartado no mar. (ICL FERTILIZERS, 2003).

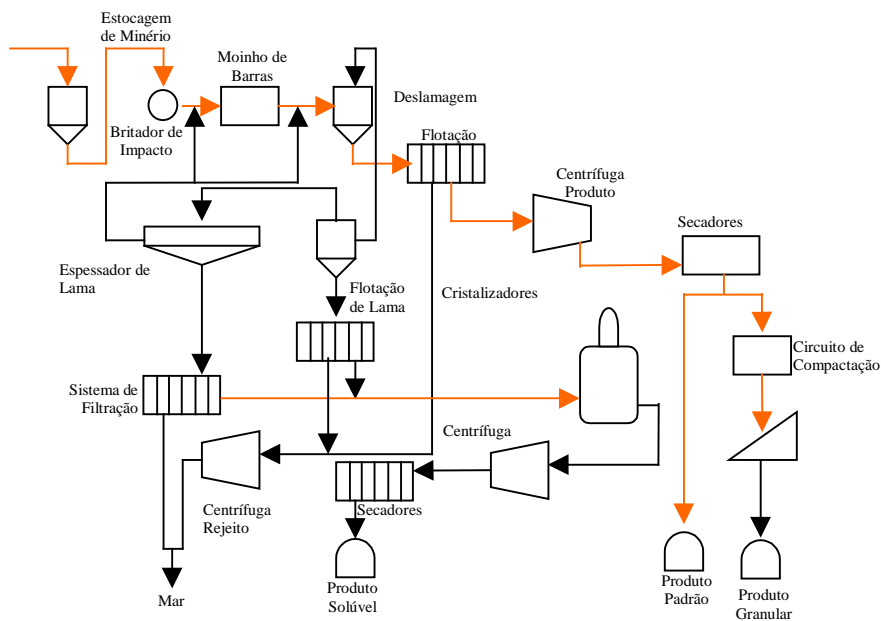


Figura 1: Diagrama do processamento do potássio (ICL fertilizer, 2003)

3.3 Flotação

A flotação pode ser utilizada no tratamento de vários tipos de minérios de potássio:

- (i) Minérios silviníticos, que são misturas de silvita (KCl) e halita ($NaCl$) em várias proporções. Representam a maioria dos tipos de minérios de potássio tratados por flotação. Além da halita, os minérios silviníticos podem conter argila. No Canadá e nos EUA, essas argilas representam, em média, 8% da constituição dos minérios silviníticos;
- (ii) Sais pesados constituídos por kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$), bem como silvita e halita e, algumas vezes, anidrita ($CaSO_4$);
- (iii) Mistura de sais constituídos por uma mistura de silvinita ou sais pesados com carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$);
- (iv) Poliminerais salinos contendo além de silvita, halita e kieserita, também langbeinita ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), kainita ($4KCl \cdot 4MgSO_4 \cdot 11H_2O$), polihalita ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$), e argilas.

No processo de flotação de sais solúveis em água, os transportadores líquidos do processo são soluções saturadas com sais da matéria-prima. Assim, a flotação da silvinita ocorre em uma solução saturada de KCl e NaCl. Para a flotação de sais pesados, a salmoura contém quantidades de sulfato e cloreto de magnésio.

Os coletores são os agentes que revestem as superfícies dos componentes a serem flotados. Na flotação da silvinita, são utilizadas aminas primárias alifáticas de cadeias não-ramificadas na forma de seus cloridratos ou acetatos. As misturas de aminas com cadeias hidrocarbônicas de vários comprimentos são utilizadas em alguns casos para eliminar os efeitos causados por variações na temperatura da polpa. Numa típica flotação de silvinita, por exemplo, utiliza-se misturas de aminas com a seguinte composição: 5% de $C_{14}\text{-NH}_3\text{Cl}$, 30% de $C_{16}\text{-NH}_3\text{Cl}$ e 65% de $C_{18}\text{NH}_3\text{Cl}$.

Os espumantes contribuem para a dispersão das aminas de cadeia longa, a estabilização e a distribuição homogênea das micelas, sendo as substâncias mais utilizadas: álcoois alifáticos de cadeias longas ($>C_4$), alcóois terpenos, éteres alquilpoliglicol e metil-isobutil carbinol, os quais são utilizados, principalmente, no Canadá e nos EUA.

Em alguns sistemas de flotação, compostos polares, tais como óleos vegetais e minerais, são usados para conferir maior hidrofobicidade à silvinita. Apresentam-se eficazes, em especial, para a recuperação das partículas mais grossas. Já os depressores são utilizados para minimizar o arraste do material argiloso até a zona de espuma. Concentrações de argilas em torno de 1,5 e 2% podem ser controladas por depressores. São bastantes utilizados goma guar, amido, carboximetilcelulose e poliácridamida.

Na Alemanha, o processo de beneficiamento inicia-se pela cominuição do minério a uma granulometria menor que 4 mm. Após a classificação, para remoção das partículas muito finas, o minério segue para etapa de moagem, após ter sido empalpado com uma salmoura saturada, obtendo-se, assim, um produto de moagem a uma granulometria inferior a 1,0 mm. Para esta etapa são usados moinhos de barras e classificadores espirais. A polpa contendo minério é então ajustada para uma concentração de sólidos entre 30 e 40%, seguindo para a etapa de flotação, realizada em três estágios. O concentrado das células de desbaste (*rougher*) alimenta o circuito de células de limpeza (*cleaner*). A seguir, o concentrado *cleaner* é desaguado em um conjunto de centrífugas, seco e transportado para silos (Hagedorn, 1993).

3.4 Evaporação solar

A evaporação solar de salmouras apresenta-se como uma alternativa para a produção de sais de potássio. Quantidades expressivas são obtidas a partir das salmouras do Grande Lago Salgado em Utah, Lago Searles, na Califórnia, e o Mar Morto, localizado entre Israel e Jordânia. Na Tabela 2 temos algumas concentrações de salmouras de produção de potássio. Juntas, essas salmouras representam cerca de 7 a 12 % das fontes mundiais de potássio (Petersen, 1993).

Conforme pode ser observado na Tabela 2, o Lago Searles constitui-se em uma fonte expressiva de sais mistos. Essas salmouras contêm não somente cloretos de sódio e potássio, mas também consideráveis quantidades de íons sulfatos, carbonatos e boratos. A salmoura que é recirculada no processo é primeiramente adicionada e a evaporação produz o NaCl e o sal duplo *burkeita*, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$. O cloreto de potássio é obtido por meio de uma refrigeração a vácuo do licor mãe que contém potássio e borato. Parte dos cloretos reagem com a burkeita para formar glasseita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, um composto intermediário na produção do sulfato de potássio. Outra reação utilizada na produção do sulfato de potássio é a do borato de potássio do final da salmoura com ácido sulfúrico para formar sulfato de potássio e ácido bórico (Schultz, 1993):



O Grande Lago Salgado, em Utah, possui grande concentração de sal e, por essa razão, existem diversas plantas de cloreto de sódio operando em suas proximidades. Desde 1968, também se produz sais de potássio.

A oeste do Grande Lago Salgado, perto de Wendover, existem as planícies “salgadas” de Bonneville. São sedimentos porosos que dão origem a salmouras, formadas pelas chuvas. As soluções são levadas por um sistema de valas, para tanques de evaporação. A mistura de cloretos de sódio e de potássio é separada por flotação.

Tabela 2: Concentração de potássio em salmouras conhecidas (Petersen, 1993).

Fonte	K ₂ O (%)
Lago Searles, Califórnia	1,36-3,17
Grande Lago Salgado, Utah	0,51-0,85
Wendover, Utah	0,63
Mar Morto, Israel	0,45-0,76
Subsurface Brine, Paquistão	4,10
Água Geotermal, mar Salton	3,10
Salmouras subterrâneas associadas a depósitos de sal	0,25-3,12
Salmouras subterrâneas de campos de óleo	0,00-0,48
Deserto de Sechura, Peru	0,35-0,65
Lago McLeod, Austrália	0,41
Lago Eyre, Austrália	0,18
Lago Mono, Califórnia	0,14
Águas termais subterrâneas	0,00-0,23
Oceanos	0,0458

Diferentemente das salmouras de Wendover, as salmouras do Grande Lago Salgado possuem consideráveis quantidades de sulfato (2% em peso). Nesse processo, o cloreto de sódio é primeiro cristalizado em um tanque de 56 km² até se atingir a saturação dos sais de potássio. Então, se passa para os tanques principais para produzir uma mistura de kainita, carnalita e schoenita com pequenas quantidades de cloreto de sódio. Toda essa mistura é convertida em schoenita pelo tratamento com a salmoura que é recirculada no processo. O cloreto de sódio remanescente é separado por flotação. A schoenita é, então, decomposta em água produzindo sulfato de potássio puro. A salmoura residual desse processo de decomposição é rica em potássio e é recirculada para o início do processo.

A produção de sais de potássio por evaporação solar começaram no Mar Morto em 1931, mas foi interrompida pela guerra entre os anos de 1947 e 1948. Em 1952, a *Dead Sea Works* era a única empresa a operar na região. Em 1993, sua produção foi de mais de 2 Mt de cloreto de potássio, vendidas em praticamente todas as granulações comerciais. O processo baseia-se em concentrar a salmoura

em tanques de evaporação com uma área total de 90 km² para recuperar os sais cristalizados (quase totalmente cloreto de sódio) e então passar para um segundo tanque, o de produção, para cristalizar cloreto de sódio e carnalita. Essa mistura é removida como uma suspensão por um sistema de dragagem, bombeada e filtrada para então passar para o processo de decomposição da carnalita.

O processo de decomposição da carnalita é realizado a frio (25°C). O minério carnalítico é misturado e agitado com água ou com uma solução de baixa concentração de MgCl₂ até que a mistura chegue a um ponto específico (B) apresentado na Figura 2. Isso causa a cristalização de uma quantidade de cloreto de potássio correspondente a linha B-E₂₅ com a formação de uma solução com concentração E₂₅. O cloreto de potássio produzido ainda contém finos, cloreto de sódio, halita não-dissolvida e, em algumas vezes, kieserita e argilas, dependendo da composição da carnalita utilizada.

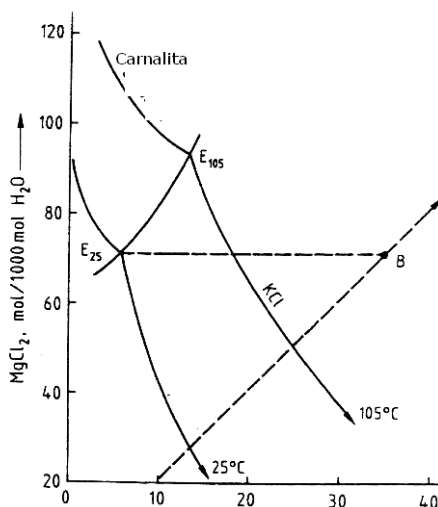
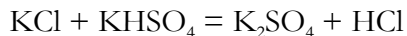
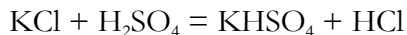


Figura 2: Sistema quaternário ($K_2Cl_2 - MgCl_2 - Na_2Cl_2 - H_2O$) saturado com NaCl.

3.5. Processo Mannheim para a produção de sulfato de potássio(K_2SO_4)

O sulfato de potássio pode ser produzido a partir de minerais simples ou de misturas de minerais ou ainda a partir de salmouras. Pode ser produzido também a partir da reação entre o cloreto de potássio com ácido sulfúrico (processo Mannheim). A reação processa-se em dois estágios:

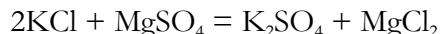


A primeira reação é exotérmica e acontece a temperaturas relativamente baixas. A segunda é endotérmica e necessita ser realizada em altas temperaturas. Na prática o processo é operado entre 600 e 700°C. O ácido sulfúrico é utilizado em excesso para minimizar o cloreto contido no produto final.

O processo Mannheim é muito utilizado para a produção de sulfato de potássio, pois trata-se de um processo relativamente simples com alta conversão do produto e ainda com o aproveitamento do subproduto, o ácido clorídrico, para a produção de diversos compostos como o fosfato de cálcio, cloreto de vinila ou cloreto de cálcio. As desvantagens desse processo incluem o alto consumo de energia, a corrosão severa dos equipamentos e o alto custo de reagentes. Nos EUA, o uso de leitos fluidizados (processo Cannon) diminuiu os efeitos de corrosão e de consumo de energia. Outra variação é o processo Hargreaves. Nele, o cloreto de potássio é aquecido em câmaras com uma corrente de SO₂ resultante da combustão de enxofre, ar e vapor d'água. A recuperação para esse processo está em torno de 95%.

3.6. Processo de obtenção de sulfato de K a partir do KCl e do MgSO₄

Um processo muito utilizado na Alemanha produz sulfato de potássio a partir do cloreto de potássio e sulfato de magnésio. O sulfato requerido é proveniente da kieserita, um componente dos sais pesados. A reação pode ser representada por:

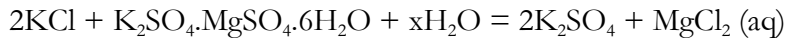


A kieserita reage vagarosamente e por isso deve estar finamente dividida para a reação. Alternativamente, pode-se utilizar o sulfato de magnésio proveniente da epsomita (MgSO₄·7H₂O)

A Figura 3 apresenta a isoterma do sistema ternário, a uma temperatura de 25°C. O processo baseia-se no equilíbrio das fases consideradas nesta Figura e pode ser realizado em um único processo (processo Kubuerschky) ou dois estágios (processo Koelichen & Przibylla), como mostrado nas linhas quebradas do diagrama.

Para um único estágio, a composição salina mais favorável localiza-se no ponto C. Na presença de água, a mistura reage para formar sulfato de potássio e uma mistura de sulfatos de potássio e magnésio que constituem o licor mãe (ponto M). Assim, este licor contém uma concentração expressiva de cloreto de magnésio. O teor de magnésio atinge um valor máximo na salmoura a 25°C (no ponto M) e, portanto, a reação é realizada nesta temperatura. Nessas condições, o rendimento é de 46,1, em termos do elemento potássio e 67,5 em termos de sulfato obtido.

Para dois estágios, a mistura inicial é misturada com água para formar schoenita que corresponde ao ponto S do diagrama. Um licor de potássio/magnésio (alta concentração de cloreto magnésio) também é formado no ponto P. A schoenita então reage com cloreto de potássio adicional no ponto D para formar sulfato de potássio e licor mãe (rico em sulfato):



A recuperação teórica para o potássio, nesse caso, fica em torno de 68%, enquanto que, para o sulfato, a recuperação é de 83,7%.

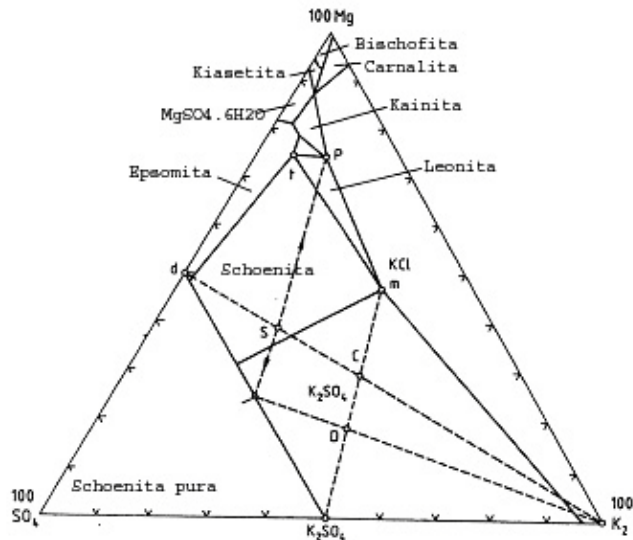


Figura 3: Isoterma do sistema $\text{K}_2\text{-Mg-Cl}_2\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C.

O diagrama esquemático do processo é mostrado na Figura 4. No primeiro estágio, a schoenita ou leonita, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, é produzida por meio de mistura de epsomita ou kieserita finamente dividida com cloreto de potássio no licor mãe rico em sulfato que é recirculado do segundo estágio. A suspensão produzida é filtrada em filtros rotatórios; a salmoura de potássio-magnésio, a qual contém entre 180 a 200 g/L de cloreto de magnésio, é removida e o produto sólido cristalino (potássio-magnésio), vai para o próximo estágio no qual é lavado inicialmente com o licor mãe rico em sulfato e então misturado a uma solução de cloreto de potássio a 70°C. A temperatura da mistura final é estabelecida entre 35 e 40°C e assim forma-se o sulfato de potássio que é espessado, dessalgado por centrifugação e seco em cilindros ou secadores de leito fluidizado. O produto final contém menos que 0,5% de cloreto.

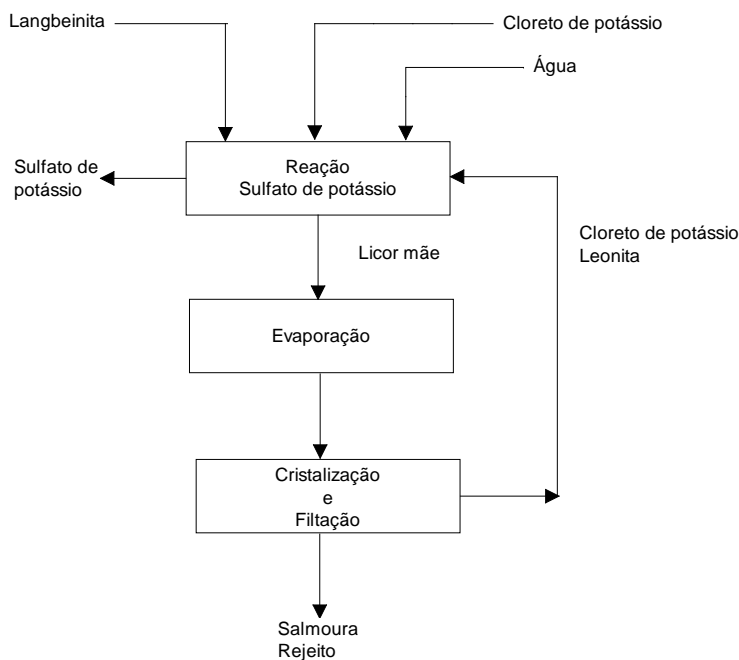
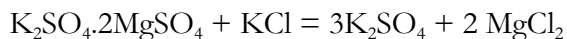


Figura 4: Diagrama esquemático da produção de sulfato de potássio a partir da langbeinita.

3.7. Processo de produção de sulfato a partir da langbeinita e kainita

É possível também produzir sais de potássio a partir da langbeinita. Grandes depósitos de langbeinita, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, são encontrados no Novo México (EUA). A langbeinita pode ser convertida em sulfato de potássio de acordo com a reação:



Nesse caso, a silvita que acompanha a mistura de minerais (contém também halita além da langbeinita) é separada por gravimetria, flotação e dissolução da halita gerando cristais de diferentes tamanhos. A fração grosseira de langbeinita é vendida como um fertilizante de potássio e magnésio. A fração fina é reagida com cloreto de potássio para produzir sulfato. O diagrama esquemático do processo é mostrado na Figura 5.

O sulfato de potássio formado é granulado e comercializado em três diferentes tamanhos: granular (0,8-3,4 mm), padrão (0,2-1,6 mm) e padrão especial (< 0,2 mm).

É possível também produzir sais de potássio a partir da flotação da kainita, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$. A kainita é convertida em schoenita a 25°C pela mistura do licor mãe contendo sulfatos de potássio e magnésio que é recirculado nos estágios posteriores do processo. A schoenita é filtrada e decomposta com água a 48°C produzindo sulfato de magnésio e algum sulfato de potássio dissolvido e o restante do sulfato de potássio, cristaliza. Os cristais formados são filtrados e secos. O licor rico em sulfato é recirculado para o estágio de conversão kainita-schoenita. O licor mãe que ainda possui cerca de 30% do potássio utilizado, é tratado com gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formando uma singenita moderadamente solúvel, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que é precipitada. A singenita é decomposta com água a 50°C dissolvendo o sulfato de potássio e reprecipitando o gesso. A solução de sulfato de potássio é recirculada para o estágio da decomposição da schoenita, e o gesso é reutilizado na precipitação da singenita. O esquema simplificado do processo encontra-se na Figura 5.

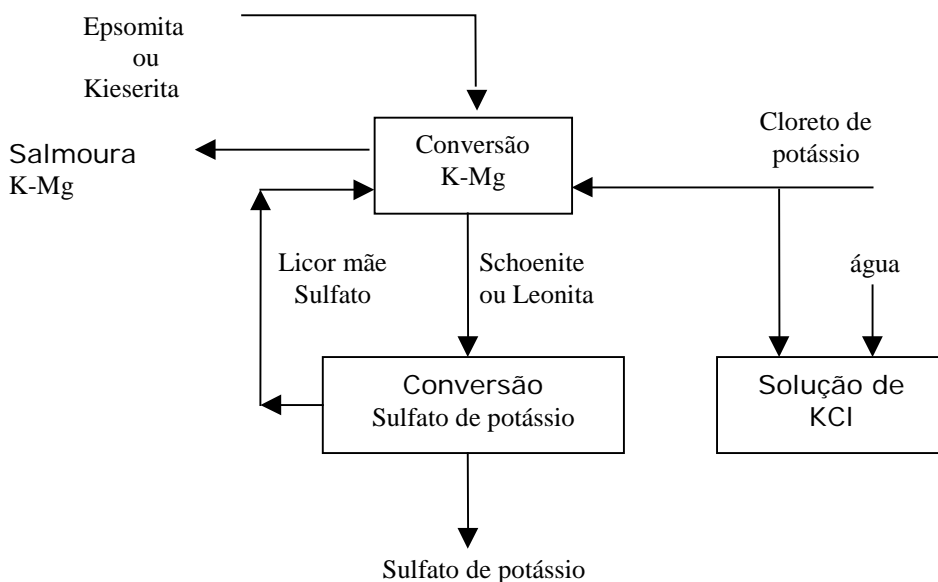
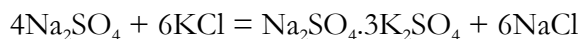


Figura 5: Diagrama do processo da produção do sulfato de potássio a partir da kainita.

3.8. Processo de produção de sulfato de potássio a partir do KCl e Na_2SO_4

Um outro processo para a produção de sulfato de potássio é a partir do cloreto de potássio e do sulfato de sódio. O processo é realizado em dois estágios, com a formação de glaserita, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, como fase intermediária:



A reação inicial acontece numa temperatura entre 20 e 50°C, em água, e a salmoura é recirculada para formar glaserita. Após esta reação, a glaserita reage com mais cloreto de potássio e água para formar o sulfato de potássio. A recuperação máxima de potássio nesse processo é de apenas 73% e de sulfato de 78% devido a grande quantidade de potássio e sulfato contido no licor mãe. Um aumento nessas recuperações pode ser obtido pelo resfriamento do licor mãe para uma melhor eficiência no processo de cristalização e também pela inclusão de um estágio final de evaporação Schultz, 1993).

4. USOS E FUNÇÕES

Mais de 95% da produção mundial de sais de potássio é usada como fertilizante. Outros usos dos compostos de potássio estão ligados à indústria de detergentes, cerâmicas, produtos químicos e farmacêuticos (Greenwell,1999). O potássio é considerado um macronutriente essencial, pois o elemento interage em quase todos os processos do metabolismo vegetal.

A maioria dos solos de plantio contém concentrações significativas do íon metálico (K^+). São centenas de quilos de potássio por hectare, frequentemente, 20.000 ou mais, mas somente uma pequena quantidade está disponível para as plantas durante todo período de seu desenvolvimento, provavelmente menos do que 2%, devido às suas diferentes formas de ocorrências no solo: i) estrutural - presente nas fases minerais formadoras do solo; ii) entre as camadas lamelares nas principais fases formadoras do solo, feldspatos, entre outros; e iii) na forma solúvel, em contato com a matéria orgânica ou em minerais de potássio de alta solubilidade. Dessa forma acontece a reposição de potássio retirado da solução do solo pelas plantas. Esse ciclo pode ser observado na Figura 6.

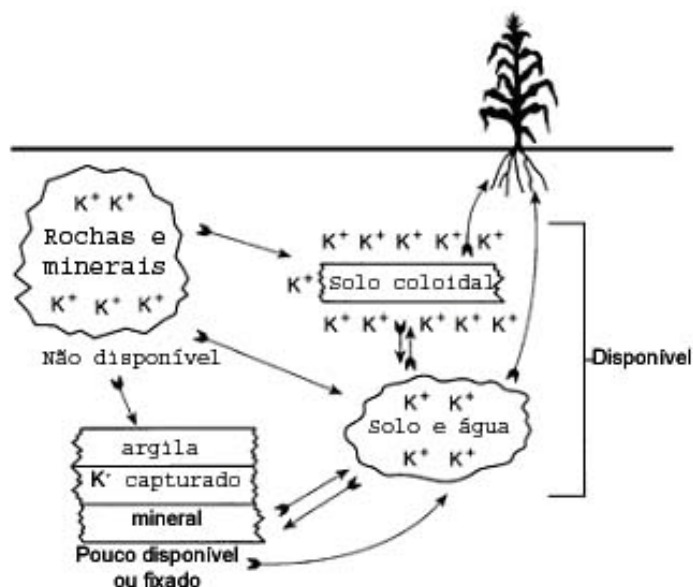


Figura 6: Disposição do potássio nos solos (Rehm e Schmitt, 2002).

A correta aplicação (em tipo e quantidade) de compostos de potássio depende de fatores como clima, tipo de cultura e de solo, método de manejo etc. Cada tipo de fertilizante potássico apresenta suas vantagens. O cloreto de potássio é o mais utilizado para a maioria das culturas. Lavouras especiais podem requerer um outro tipo de fertilizante potássico como o K_2SO_4 ou KNO_3 (POTAFOS, 1996).

O sulfato de potássio contém cerca de 50% de K_2O e 18% de enxofre. Como a concentração de cloretos nesse tipo de material é geralmente menor que 2,5%, é utilizado em cultivos que apresentam certa sensibilidade a altas concentrações de íons cloretos como tabaco, frutas e alguns vegetais e ainda fornecer enxofre como nutriente.

O sulfato duplo de potássio e magnésio é um fertilizante normalmente processado a partir da langbeinita [$K_2Mg_2(SO_4)_3$]. Contém aproximadamente 22% de K_2O , 11% de magnésio e 22% de enxofre. A concentração de cloretos nesse material normalmente é inferior a 2,5%.

O nitrato de potássio é o composto recomendado para cultivos que necessitem de baixos teores de enxofre e cloreto. Tem a vantagem de fornecer ao mesmo tempo, potássio e nitrogênio como nutrientes. Contém aproximadamente 44% de K_2O e 13% de N (Thompson, 2002).

5. ESPECIFICAÇÕES

A escolha da forma de aplicação de fertilizantes potássicos deve ser baseada nas necessidades do solo e da cultura, nos métodos de aplicação, no preço e na disponibilidade (POTAFOS, 1996).

Na tabela 4 apresentam-se as composições de vários sais de potássio. Pode-se notar que o KCl é o fertilizante que possui a mais alta concentração de potássio - cerca de 60 a 62% de K_2O ou mais de 95% de KCl - o que contribui para tornar seu preço mais competitivo com outras formas de fertilizantes potássicos.

No Brasil, existe a exigência de comercialização do cloreto de potássio com um teor mínimo de 58% de K_2O o que equivale a 91,81% de KCl.

Tabela 3: Vários compostos fertilizantes potássicos e seus percentuais de nutrientes (Thompson, 2002).

Composto	Fórmula	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Mg
Cloreto de potássio	KCl			60-62		
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄			50-52	18	
Sulfato de potássio e magnésio	K ₂ SO ₄ .2MgSO ₄			22	22	11
Nitrato de potássio	KNO ₃	13		44		
Nitrato de potássio e sódio	KNa(NO ₃) ₂	15		14		
Hidróxido de potássio	KOH			83		
Carbonato de potássio	K ₂ CO ₃ KHCO ₃			<68		
Ortofosfatos de potássio	KH ₂ PO ₄ K ₂ HPO ₄		30-60	30-50		
Polifosfatos de potássio	K ₄ P ₂ O ₇		40-60	22-48		
Metafosfatos de potássio	KPO ₃		55-57	38		

A granulometria dos sais de potássio pode variar em função da sua aplicação. Korndörfer (2003) apresenta algumas faixas granulométricas para os sais mais utilizados, o KCl e o K₂SO₄ (Tabela 4). Em termos de KCl o produto é vendido em 4 tipos distintos de faixa granulométrica: *Granular* (partículas com diâmetro compreendido entre 0,8 e 4,4 mm), *Grosseiro* (diâmetro de partículas variando entre 0,6 e 2,4 mm), *Padrão* (diâmetro de partículas entre 0,2 e 1,7 mm) e *Solúvel* (partículas com diâmetro variando entre 0,15 e 0,4 mm). O Brasil produz o granular (partículas com diâmetro na faixa de 0,8 a 3,4 mm) e *Padrão* (partículas com diâmetro na faixa de 0,2 a 1,7 mm).

Tabela 4: Granulometria dos adubos potássicos (Korndörfer, 2003).

Tipo	K ₂ O (%)	Malha Mesh	mm	Produto
Granular	61	6-20	3,4-0,8	Cloreto
		6-35	3,4-0,5	Sulfato
Grosseiro (coarse)	61	8-28	2,4-0,6	Cloreto
Padrão (standard)	61,5	10-65	1,7-0,2	Sulfato e Cloreto
Suspensão	61,5	10-200	1,7-0,075	Sulfato e cloreto
Solúvel	62	35-100	0,4-0,15	Cloreto
Comum especial	61	35-200	0,4-0,075	Cloreto
Puro	63	finá	---	Cloreto

6. MINERAIS E MATERIAIS ALTERNATIVOS

Países como Brasil, China e Índia, importantes produtores de alimentos, consomem grandes quantidades de fertilizantes potássicos. No Brasil, a produção interna satisfaz pouco mais do que 10% da demanda, sendo necessária a importação de grandes volumes a um custo superior a US\$ 600 milhões/ano (US\$ 625 milhões em 2003). Essa dependência de importações, sempre crescente ao longo dos anos, mostra a importância de se desenvolverem estudos intensivos e profundos nas ocorrências/depósitos já conhecidos e de se realizarem pesquisas sobre novas fontes e caminhos alternativos para produção de fertilizantes de potássio. Na prospecção de novos depósitos a PETROBRAS pode desempenhar papel fundamental dado que as principais ocorrências de potássio são sedimentares, se situam com frequência a grande profundidade e há uma certa relação entre essas ocorrências e as formações petrolíferas. Aliás, a única mina brasileira ativa foi descoberta pela PETROBRAS e colocada em produção pela ex-PETROQUISA, sua subsidiária.

Feldspatos potássicos são minerais muito comuns na natureza e podem conter até 17% de K_2O . São fontes potenciais de potássio para fertilizantes, quer através da produção de sais de potássio, quer de termofosfatos potássicos. Cite-se como exemplo a “Rocha Potássica” de Poços de Caldas. Nela o microclínio é abundante (quase 75% da rocha) e a rocha apresenta teores de K_2O em torno de 12,6% (Neumann, 2001). No Planalto de Poços de Caldas (centro-sul, mais especificamente), a alteração hidrotermal (que corresponde aos últimos estágios de atividade ígnea) provocou alterações nas rochas alcalinas dando origem à chamada “rocha potássica” aumentando o teor médio de óxido de potássio de 7,7 para 12,8%. A reserva geológica chega a 3,2 bilhões de toneladas de rocha potássica (Valarelli e Guardani, 1981), ou seja, 350 Mt de K_2O .

Feldspatóides como a leucita (pouco abundante) e micas são também fontes potenciais de potássio para aplicação direta como fertilizantes de solubilização lenta.

CETEM/MCT e COPPE/UFRJ desenvolveram metodologia para extração de potássio da «Rocha Potássica» de Poços de Caldas, com um rendimento superior a 96%, formação de um licor sódico-potássico e de material zeolítico, como resíduo (Nascimento, 2004). O processo de extração, por zeolitização da rocha microclínica, deu lugar a pedido de patente, apresentado pela COPPE e CETEM em dezembro de 2003.

Outros materiais semelhantes como o Verdete de Cedro do Abaeté (MG), que apresenta fases minerais como microclínio, muscovita e ortoclásio na sua composição, e finos de granitos também mereceriam algum destaque.

Dentro deste contexto de utilização de aluminossilicatos, têm sido estudadas rotas de calcinação de feldspatos potássicos com agentes liberadores de potássio. Os compostos de cálcio e magnésio são os mais utilizados para esse fim. Os trabalhos mais antigos, desenvolvidos por Ivanov, datam de 1958. (Carvalho, 1965). O alvo era a indústria cimenteira. Os testes basearam-se na calcinação de várias misturas de sienito, cloreto de cálcio e carbonato de cálcio, fazendo-se variar a duração e temperatura de calcinação. A condição ótima encontrada naquela ocasião foi a relação 1 : 1,5 : 1 para sienito, carbonato e cloreto, respectivamente, e com temperatura de cerca de 700°C, seguida de lixiviação em água. Foi obtida uma recuperação de 96% do óxido de potássio. O resíduo da filtração era usado diretamente na indústria cimenteira. Neste caso, a presença de cálcio junto ao potássio, na solução filtrada, traz dificuldades para a produção de compostos puros de potássio.

Processo semelhante foi utilizado para extração de potássio de glauconita da Índia. Mazunder *et al.* (1993) misturaram glauconita pulverizada com cloreto de cálcio em cadinhos de sílica. A mistura era então aquecida entre 1220-1300°C, em um forno e o produto obtido lixiviado em água. Os autores sugerem que o cloreto de potássio seria um efetivo agente cloretante para o minério em questão. De um modo geral, a percentagem de extração de potássio aumentou com a temperatura e com o tempo de ustulação. O produto obtido pode ser facilmente lixiviado em água, a temperatura ambiente, por um tempo mínimo de 10 minutos.

Pode-se citar também trabalho de pesquisa sobre fertilizantes potássicos de liberação lenta: os termofosfatos potássicos. No Brasil, esse processo foi desenvolvido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT nos anos 80 para aproveitamento dos estéreis da mina de Urânio (« Rocha Potássica») de Poços de Caldas.

O processo de produção do termofosfato potássico baseia-se na fusão em forno elétrico, com arco submerso, de uma mistura das seguintes matérias-primas de alta disponibilidade no Brasil:

- Rocha fosfática;
- Rocha potássica de Poços de Caldas- MG (feldspatos potássicos);
- Dolomito;
- Serpentinito.

A mistura foi fundida a temperaturas da ordem de 1450 °C e, em seguida, resfriada rapidamente através do contato direto com os jatos de água, tornando-se granulado, com característica vítrea. Na fase final o produto é seco, moído e ensacado. Apresenta a seguinte composição química (componentes principais):

- 18 a 20% de P_2O_5
- 3 a 5 % de K_2O
- 9 a 10 % de MgO
- 30 % de CaO
- 25 % de SiO_2

O produto, contendo fósforo e potássio como macronutrientes primários e, como macronutrientes secundários, cálcio e magnésio, apresenta boa liberação de seus componentes para as culturas (avaliado segundo o método oficial, utilizando-se ácido cítrico como extrator) (Valarelli e Guardani, 1981).

6.1. As patentes

Podem ser mencionadas duas patentes que utilizaram processos semelhantes. A primeira de Yang (1996), trata da extração de potássio usando como matéria-prima feldspato potássico. Nesse processo, o potássio é extraído usando-se sulfato de cálcio, óxido de cálcio e surfactante para tratar o feldspato. O feldspato potássico moído sob forma de um pó finíssimo é misturado com os demais reagentes e estocado. Com agitação, adiciona-se água e a polpa é então finalmente tratada em autoclave. O feldspato potássico é decomposto e o potássio transferido para a solução. As impurezas contidas no produto potássico são menores que 3% e a recuperação de potássio é superior a 90%.

Outra patente importante refere-se à produção de cloretos de metais alcalinos a partir de aluminossilicatos e cloreto de magnésio e/ou cálcio. Trata-se de uma mistura de aluminossilicato finamente dividido e cloreto de cálcio e/ou magnésio na forma hidratada. Essa mistura é então aquecida entre 700 e 1050°C por um período entre 0,3 e 2 horas para a efetiva conversão do aluminossilicato. O produto vítreo obtido é então lixiviado com água para produzir uma solução aquosa de cloretos de metais alcalinos (Dyson, 1979).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMELIN, W. (1999). Current Situation and Prospects for Potash Use in Brazil, Manah S/A, Disponível em: www.fertilizer.org, Acesso em: 26/10/2003.
- BALTAR, C. A. M., MONTE, M. B. M. e ANDRADE, M. C. et. al. (2001). “Cloreto de Potássio-CVRD/Mina de Taquari”. In: Sampaio, J. A., da Luz, A. B., Lins, F. F. (eds), Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil, 1ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, CETEM.
- BARTHELMY, D. (2004). Mineralogy Database, Disponível em: www.webmineral.com, Acesso em: 20/07/2004.
- BAUER, G. (1993). In: Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH.
- BETEJTIN, A. (1977). Curso de Mineralogia, 3aed., Moscou, Editorial Mir.
- CANADIAN POTASH PRODUCERS, (2001). Natural Resources Canada, Disponível em: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/efab/mmsd/minerals/potash.htm>, Acesso em: 29/07/2001
- CARVALHO, L.F.A. (1965). Rochas Alcalinas como Matéria Prima para Indústria de Sais Solúveis de Potássio, In: Boletim Número 43, Departamento Nacional de Pesquisa Mineral – DNPM, São Paulo, SP.
- DNPM (2004). Sumário Mineral, Brasília, DF.
- DYSON, P. (1979). Production of Alkalis Metal Chlorides, Patente EP0003429B1.
- GREENWELL, B. (1999). Canadian Minerals Yearbook- General review, disponível em: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/cmy/content/1999/01.pdf>, Acesso em: 29/07/2001.
- HAGEDORN, F. (1993). In: Ulmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH, 1993.
- ICL Fertilizers, Photo Galery, Disponível em: http://www.iclfertilizers.com/g_index.htm, Acesso em: 23/10/2003.

- IMC Global Incorporation, Home Page, Disponível em: http://www.imcglobal.com/general/education_corner/potash/techniques.htm, Acesso em 20/08/2003.
- INTERNATIONAL FERTILIZING INDUSTRY ASSOCIATION, Home Page, Disponível em: www.fertilizer.org, acesso em :03/11/2002.
- KORDNÖFER, G.H. (2003). Apostila Potássio, Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Disponível em: <http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Transp.%20POTASSIO%20-%20Apostila%2006.pdf>, Acesso em: 15/08/2003.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. e NASCIMENTO, M. (2003). “Importância e Função dos Fertilizantes numa Agricultura Sustentável”, [http:www.cetem.gov.Br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos], 75p.
- LIDE, D.R. (Editor Chefe), Handbook of Chemistry and Physics – 75a Ed., 1994.
- MAZUNDER, A.K., SHARMA, T. e RAO, T.C. (1993). “Extraction of Potassium From Glauconitic Sandstone by the Roast-Leach Method”, International Journal of Mineral Processing, v.38, pp. 111-123.
- NASCIMENTO, M. (2004). “Desenvolvimento de Método para Extração de Potássio a Partir de Feldspato Potássico”, tese de doutorado, COPPE/UFRJ, 113p.
- NASCIMENTO, M. e LAPIDO-LOUREIRO, F.E. (2004). “Fertilizantes e Sustentabilidade. O potássio na Agricultura Brasileira”, [http:www.cetem.gov.Br/publicações/Séries/Série Estudos e Documentos], 64p.
- NEUMANN, R. (2002). Caracterização Mineralógica e Tecnológica da Rocha Potássica do Estéril da Mina Osami Utsumi, Caldas (MG), Como Subsídio á Extração do Potássio, Projeto Fontes Alternativas de Potássio para Fertilizantes, CETEM-CTM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PERONI, R. (2003). Mineralogia: Estudo dos Minerais, Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Disponível em: www.lapes.ufrgs.br/demin/discipl_grad/geologia1/apostilas/5mineralogia_2003.pdf, Acesso em, 10/10/2003.

- POTAFOS, (1996). Nutrifatos-Informação Agronômica Sobre Nutrientes Para as Culturas, Arquivo do agrônomo n.10, Disponível em www.ppi-ppic.org, acesso em 23/04/2003.
- REHM, G.; Schmitt, M.; Potassium for crop production, Extension Service, University of Minnesota. Disponível em: <http://www.extension.umn.edu>, Acesso em: 23/06/2004.
- SANTOS, B. A. (1981). Amozônia-Potencial mineral e perspectivas de desenvolvimento, São Paulo, 1ed, Editora Universidade de São Paulo.
- SCHULTZ, H. (1993). In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V. A22, VCH, 1993.
- SEARLS, J.P. (2000) Potash in crop year 2000, Mineral Industry Surveys, U.S. Geological Surveys. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/potash/>, Acesso em: 20/03/2002.
- SPG Media Limited, Rocanville Potash Mine, Disponível em: <http://www.mining-technology.com/projects/rocanville/index.html>, Acesso em: 12/07/2003.
- THOMPSON, B., Efficient Fertilizer Use-Potassium, International Potash Institute, Disponível em: <http://www.back-to-basics.net/efu/pdfs/potassium.pdf>, Acesso em 20/03/2002.
- VALARELLI, J.V. e GUARDANI, R. (1981). “Estudos Experimentais para utilização das rochas potássicas de Poços de Caldas como fertilizantes”, Fertilizantes, v.3, n.3, pp.4-7.
- XAVIER, R.P.(2001) Silicatos com redes contínuas tridimensionais de tetraedros (Si, Al)O₄ em suas estruturas cristalinas, Apostila do curso mineralogia-ciências da terra GE401 da UNICAMP, Campinas, Disponível em: www.ige.unicamp.br/graduacao/ge401/, Acesso em 10/03/2001.
- YANG, D. (1996). Extracting potassium from potash feldspar, Patente CN1261601-A.