

Caulins Haloisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil

P. Souza Santos^a, S. Perche Toledo^b, Helena Souza Santos^{b*}

^aLaboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos,

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais,

Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP,

Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa 3, 380, 05508-970, São Paulo - SP, Brasil

^bLaboratório de Microscopia Eletrônica – LME, Departamento de Física Geral,

Instituto de Física – IF, Universidade de São Paulo – USP,

Rua do Matão, Travessa R, 187, CP 66318, 05314-970 Cidade Universitária, São Paulo - SP, Brasil

*e-mail: helenas@fge.if.usp.br

Resumo: O Brasil é hoje um dos maiores produtores mundiais de caulim processado. O tamanho do Brasil e a diversidade de geologia estão refletidos nos diversos ambientes em que as associações de argilominerais cauliniticos se formaram em muitos lugares do Brasil, caulins são misturas de caulinita e haloisita e, às vezes, somente haloisita tubular está presente; o argilomineral haloisita, com morfologia tubular, vem se tornando importante tanto como matéria-prima para porcelana de mesa de alta qualidade como veículo-suporte para liberação controlada de produtos químicos e medicamentos. Nas regiões Sudeste e Sul do Brasil são frequentes as ocorrências de caulins haloisíticos. É apresentada uma revisão das publicações sobre ocorrências de haloisita nessas regiões, com micrografias eletrônicas mostrando as variações morfológicas dos tubos de haloisita.

Palavras-chave: haloisita, caulinita, caulim.

1. Introdução

Haloisita é o nome de argilomineirais do grupo da caulinita; existem duas estruturas cristalinas, uma denominada “haloisita – 7 Å” ou “haloisita – 0,7 nm” e “haloisita – 10 Å” ou “haloisita – 1,0 nm”¹. As fórmulas de óxido são $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a haloisita – 7 Å e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para a haloisita – 10 Å; As fórmulas das celas unitárias são: $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ para haloisita – 7 Å e $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para haloisita 10 Å². Haloisita – 7 Å é caracterizada na difração por raios X (DRX) por apresentar o valor entre 7,20 e 7,41 Å para a reflexão do plano (001), enquanto a haloisita – 10 Å apresenta o valor de (001) = 10,1 Å².

Os microcristais de haloisita – 7 Å podem ocorrer com várias morfologias, sendo a mais frequente de tubos ocos, classificados como “curtos” ou “longos”, com uma faixa ampla de comprimento; outras formas são: esferóides com textura semelhante à do repolho³; placas com o perfil irregular⁴ e prismas alongados, maciços, de secção hexagonal⁵. Foi mostrado⁶ que pode haver substituição de parte de Si^{4+} por Al^{3+} , o que afeta morfologia e dimensões dos tubos de haloisita – 7 Å: a substituição é maior nos tubos “longos”, média nos tubos “curtos” e menor nos “esferóides”. Tubos longos contêm menos Fe^{3+} em substituição isomórfica do Al^{3+} , seguidos pelos tubos curtos, esferóides e placas, as quais sempre contêm mais Fe^{8+7} .

Os microcristais de haloisita – 10 Å podem apresentar as mesmas morfologias que 7 Å. A haloisita – 10 Å transforma-se irreversivelmente em – 7 Å, sem alteração morfológica, pelo aquecimento a partir de 70 °C⁸.

Podem existir uma variedade de formas intermediárias entre as quatro morfologias dos microcristais de haloisita: calhas, tubos parcialmente enrolados ou desenrolados, películas enrugadas ou amassadas^{5,9}, toróides¹⁰, formas tubulares resultantes de secagem¹¹, cônicas¹², por tratamento químico¹³, por crescimento⁶ e outras. Uma descrição detalhada dessas morfologias dos cristais das haloisitas encontra-se na referência¹⁴. Concluindo: são quatro as morfologias fundamentais dos cristais de haloisitas – 7 Å e 10 Å: esferóides; placas; tubos ocos e prismas maciços.

Revisões antigas sobre a presença de haloisitas – 7 Å e 10 Å em caulins brasileiros encontram-se nas referências¹⁵⁻⁴¹; revisões mais recentes e mais completas acham-se nas referências⁴²⁻⁵⁰; revisões sobre haloisitas em caulins e argilas estrangeiras nas referências^{51,52}.

O objetivo do artigo é o de apresentar uma revisão atualizada das ocorrências de haloisita tubular no Brasil, comprovadas por microscópios eletrônicos de transmissão ou de varredura. Há um interesse atual no emprego desse argilomineral tubular oco, tanto como matéria-prima para porcelana de alta qualidade, como “nanoargila” (nano clay) para a liberação controlada de medicamentos no tratamento de doenças e em outras aplicações.

2. A Importância Industrial Atual da Haloisita

As haloisitas – 7 Å e 10 Å foram apontadas por Grim, na primeira edição de seu livro “Clay Mineralogy”⁵³ como componentes nocivos, geradores de fraturas e trincas nas peças de cerâmica branca. Preocupação análoga existiu entre os ceramistas brasileiros quanto ao papel nocivo das haloisitas existentes nos caulins das regiões Sudeste e Sul do Brasil na reologia de barbotinas para a fabricação de louça sanitária. Essa preocupação não existiu, entretanto, junto aos fabricantes de azulejos. Atualmente a imagem das haloisitas como argilominerais industrialmente nocivos e/ou inadequados está bastante mudada. É fato reconhecido que a haloisita, pela sua morfologia tubular, aumenta a tendência à tixotropia de barbotinas cerâmicas. Entretanto, a inclusão de haloisita nas massas cerâmicas para a porcelana doméstica, visando aumentar a proporção e a velocidade de formação de mulitas, bem como para aumentar a translúcidez das peças, está amplamente difundida: é o caso da haloisita de Djebel-Debar, Argélia, especialmente à porcelana de Limoges; a Figura 1 é uma MET de haloisita de Djebel-Debar, a qual é adicionada às porcelanas francesas⁵⁴. Outros usos industriais importantes existem, dependentes da morfologia tubular das haloisitas: dois exemplos importante são como carga para papel: (um dos grandes usos dos caulins de Minas Gerais) e na fabricação

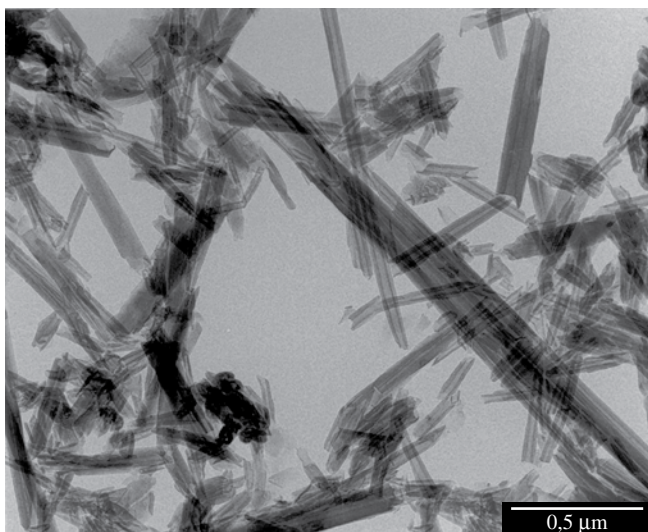


Figura 1. Djebel Debar, Argélia.

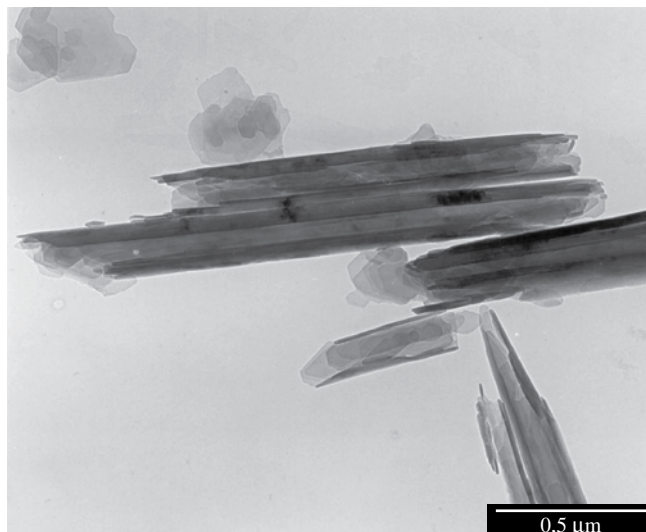


Figura 2. Matura Bay, Nova Zelândia.

de catalisadores sílico-aluminosos usados para uma série de reações químicas de processos industriais, como craqueamento de frações de petróleo em gasolina: Processo Houdry⁵⁵.

C.C. Harvey e G. Lagaly propuseram⁵⁶ uma classificação internacional para os depósitos de argilas industriais, baseada nos critérios usados para definir as argilas especiais⁵⁷; são 4 categorias, estando haloisita na categoria 2.

Categoria 2: São argilas especiais, com características únicas, necessitando tecnologias avançadas para produzir produtos destinados, em tonelagem baixas, para nichos de mercado locais e internacionais.

As haloisitas tubulares do norte da Nova Zelândia são um dos três exemplos da categoria 2. A geologia, mineralogia e processamento da haloisita de Matura Bay, N. Z. foram descritos por Harvey et al.^{1,58-62} em várias publicações. O ponto interessante para os mineradores brasileiros é o que o caulim bruto contém 50% de quartzo e opala e 50% de haloisita tubular com um pouco de caulinita; o fluxograma do processo de produção da fração menor do que 2 μm, usada em porcelana de alta qualidade, especialmente japonesa, está nas referências^{1,61}. Segundo Murray¹ e IMI⁶², a Dragon Mine, Juab County, Utah, EUA, é a única fonte comercial de haloisita fora da Nova Zelândia⁶³.

Esse caulim haloisítico beneficiado é exportado para mais de 20 países no mundo inteiro. A Figura 2 é uma MET da haloisita tubular da Matura Bay, Nova Zelândia. A Figura 3 é uma MET da haloisita da Dragon Mine.

3. Nanoargilas

Nanoargilas são as “nanoclays”; a primeira definição de “nanoclay” é a do IMI⁶²: uma “nanoclay” é uma argila que tem plaquinhas de espessura nanométrica, as quais podem ser modificadas quimicamente por meio de várias substâncias químicas para fazer os complexos argila-substância química compatíveis com monômeros e polímeros orgânicos. Por definição⁶⁴ o adjetivo “nanométrico” significa: medir entre 1 nm e 100 nm. Apenas os argilominerais montmorilonita (propriamente dita), hectorita e “Laponita” (hectorita sintética) eram considerados “nanoclays”.

Patel et al.⁶⁵ simplificaram a definição para: “nanoclays”: são silicatos em camadas, organicamente modificados.

Mais recentemente a empresa “Sigma-Audrich Materials”, que comercializa “nanominerais” e “nanoclays”, usa a seguinte definição:

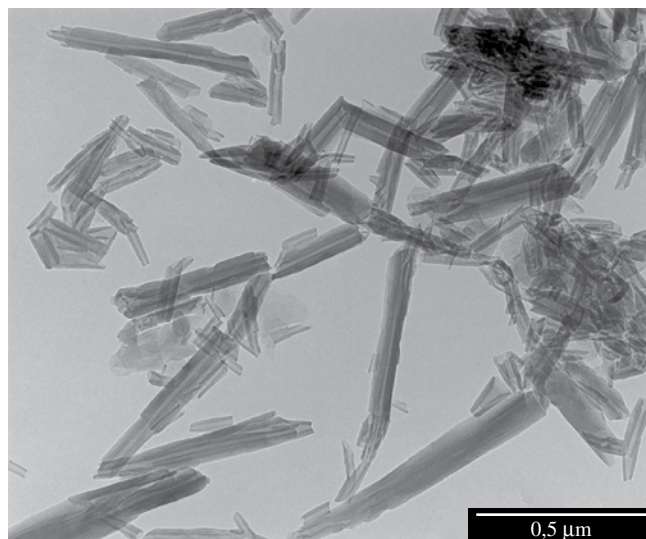


Figura 3. Dragon Mine, Utah, USA.

“nanoclays” são nanopartículas dos silicatos minerais em camadas montmorilonita, hectorita e haloisita⁶⁶. Os tubos de haloisita são descritos⁶⁶ como ocos e com dimensões médias de 15 nm (diâmetro) e 1000 nm (comprimento).

4. Haloisita Tubular como “Nanoclay”

Um nanotubo é definido⁶⁷ como uma estrutura cilíndrica com dimensões na escala nanométrica, quer em diâmetro, quer em comprimento. Os tubos de haloisita estão sendo considerados como nanotubos; por essa razão a haloisita tubular é considerada uma “nanoclay”. Dependendo dos depósitos, os diâmetros internos variam de 10 a 150 nm, enquanto os comprimentos variam de 500 nm até cerca de 15 μm⁶⁷, o que torna necessário haver processamento específico para produzir os tubos com as dimensões adequadas às finalidades tecnológicas.

A idéia fundamental na qual se baseiam as aplicações dos nanotubos de haloisita é a de preencher o orifício interior ou lúmen do tubo com a substância química ou produto farmacêutico ou

cosmético ou um biocida e colocá-lo em condições e ambientes em que o conteúdo seja liberado de forma lenta ou controlada. Não existem muitas publicações a respeito, uma vez que os produtos costumam estar patenteados. Há informações sobre o emprego de nanotubos com antifúngicas, em tintas para pinturas de paredes; com compostos anti-microbianos e conservantes de alimentos para serem adicionados a novos materiais para embalagem ou em aplicações biomédicas para a liberação controlada de medicamento no organismo; as referências⁶⁷⁻⁶⁸ listam os poucos trabalhos publicados sobre essas recentes aplicações dos nanotubos de haloisita. Concluindo: o US Navy Research Laboratory, em Washington, D.C., do US Navy and Marine Corps⁶⁹, tem grande programa de pesquisa para desenvolver microtubos de haloisita carregados com biocidas para serem adicionados às tintas usadas para pintar os cascos dos navios para evitar o crescimento de cracas. De outro lado, uma empresa no EUA, de Rochester, N.Y, em uma conferência sobre nanotecnologia em junho de 2006, informou que tinha feito um pedido de patente para “tubos de haloisita preenchidos com cobre” para a proteção de rádio-frequências, por exemplo, para bloquear telefones; essa mesma companhia anunciou que havia identificado mais de 100 aplicações dos nanotubos de haloisitas em pedidos de patente feitos até maio de 2005.

5. Ocorrências de Haloisita Tubular

Será apresentada a seguir uma lista, por estado das regiões Sudeste e Sul do Brasil, de municípios onde foi constatada por microscopia eletrônica de transmissão (ou de varredura) a presença de teor significativo de haloisita tubular em caulins, a maioria de depósitos explorados comercialmente. É apresentado: (a) apenas o número da referência da publicação original ou (b) número da única publicação existente.

Municípios de Minas Gerais: (a) Mar de Espanha²¹; (b) Juiz de Fora²³; (c) Bicas²¹; (d) Pequeri⁷⁰; (e) Carangola⁵¹; (f) Matias Barbosa³¹; (g) Cataguases³¹; (h) Andradas⁷⁰; (i) Poços de Caldas³¹; (j) São João del Rei³³; (k) Poté³¹; (l) Rio Casca³¹; (m) Lavras⁴¹; (n) Turvolândia³¹ (ex-Retiro); (o) Governador Valadares³⁹; (p) Carazal³⁹.

Municípios do Rio de Janeiro: (a) Magé²¹; (b) Valença²¹; (c) Sapucaia²³; (d) Petrópolis²³; (e) Itatiaia⁷¹; (f) Araruama³⁵; (g) Rio de Janeiro³⁵;

Municípios do Espírito Santo: Duas amostras haloisíticas foram examinadas, porém sem procedência; a identificação recebida era: caulim de baixada³⁵ e caulim de montanha³⁵.

Municípios de São Paulo: (a) Paraibuna²¹; (b) Capão Bonito³¹; (c) Diadema (Taboão da Serra)³¹; (d) São Bernardo do Campo³¹; (e) Guarulhos³¹; (f) Santana do Parnaíba³¹; (g) São João da Boa Vista³¹; (h) Tapiraí³¹; (i) Guaratinguetá³¹; (j) Bananal³¹; (k) Itapecerica da Serra³¹; (l) Ibiuna³⁹; (m) Piedade³⁹; (n) Socorro³⁹; (o) Pirapora³⁹; (p) Rio Grande da Serra⁷²- Estrada do Mar; Via Anchieta; (q) Embu-Guaçu⁷²; (r) São Paulo - Perú⁷², Parelheiros⁷³.

Municípios do Paraná: (a) Curitiba³¹; (b) Campo Largo³¹; (c) Castro³⁵.

Municípios de Santa Catarina: (a) Lajes³⁵; (b) Urussanga³⁵; (c) Içara³⁷; (d) Campo Alegre^{48,74}.

Municípios do Rio Grande do Sul: (a) Capivarita^{2a}; (b) Porto Alegre³¹; (c) Vacaria¹².

As Figuras 4 a 15 são micrografias eletrônicas de transmissão recentes de caulins essencialmente haloisíticos de alguns desses Estados, mostrando a variedade de formato e dimensões dos tubos de haloisita – 7 Å; infelizmente não temos no momento MET's recentes de caulins haloisíticos do Espírito Santo, Rio de Janeiro e Paraná. As MET's são de caulins dos seguintes municípios (M) e Estados: Figura 4: Capivarita, RGS; Figura 5: Campo Alegre, SC; Figura 6: Registro, SP; Figura 7: Itapecerica da Serra, SP; Figura 8: Capão

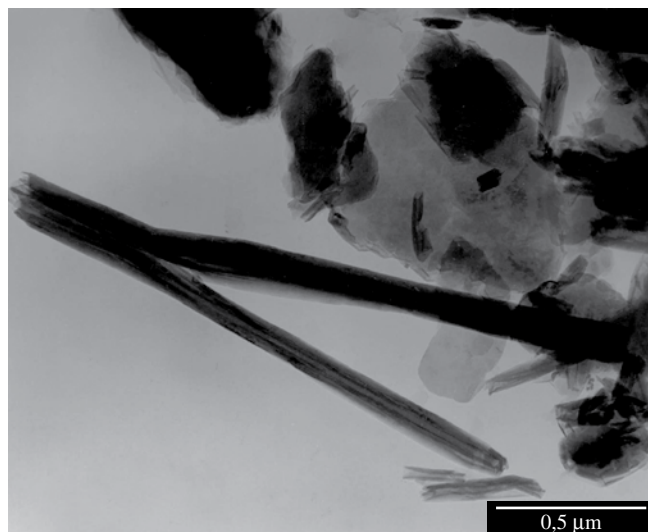


Figura 4. Capivarita, RS.

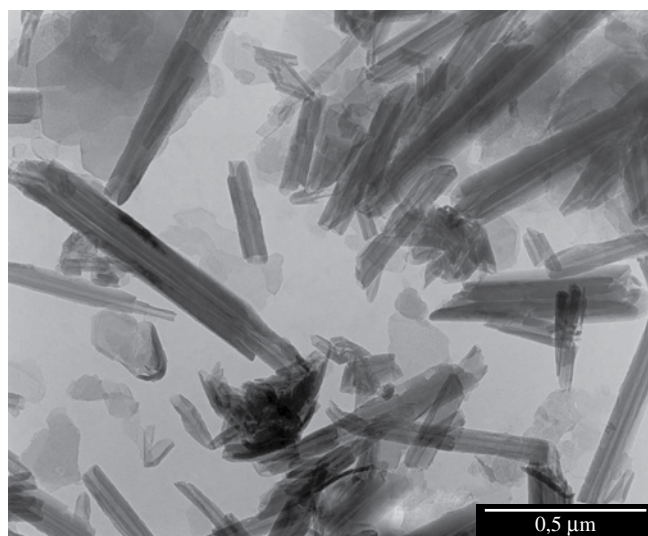


Figura 5. Campo Alegre, SC.

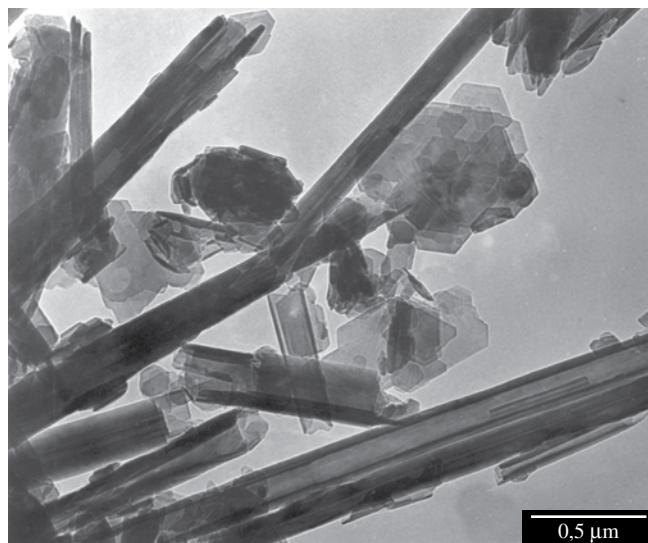


Figura 6. Registro, SP.

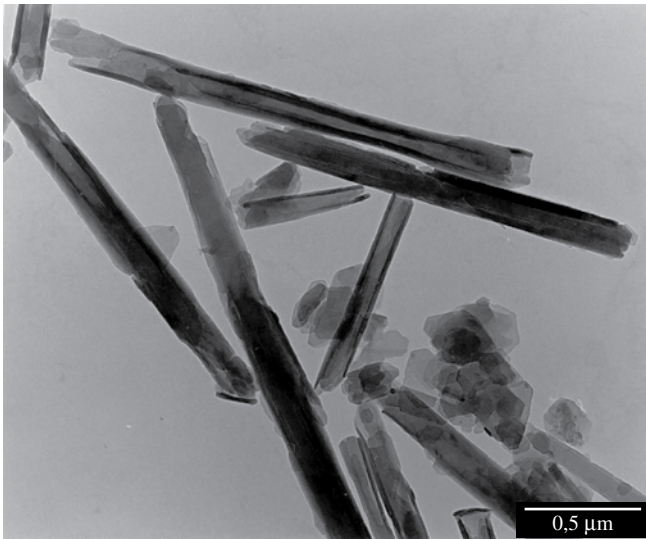


Figura 7. Itapequerica da Serra, SP.

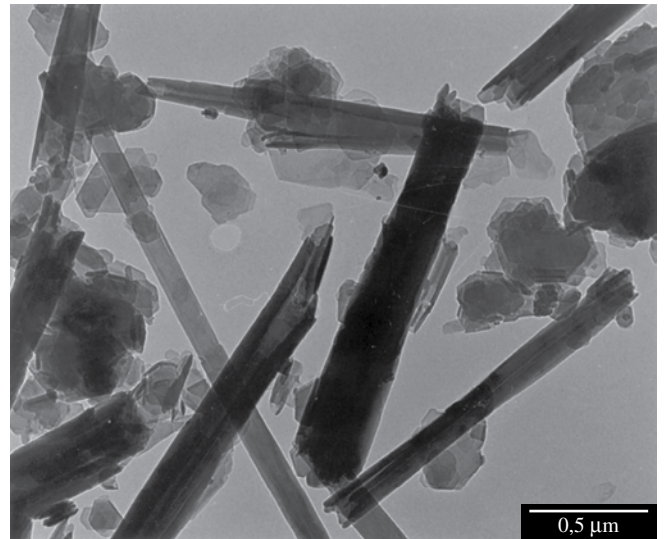


Figura 10. Guarda Mor, MG.

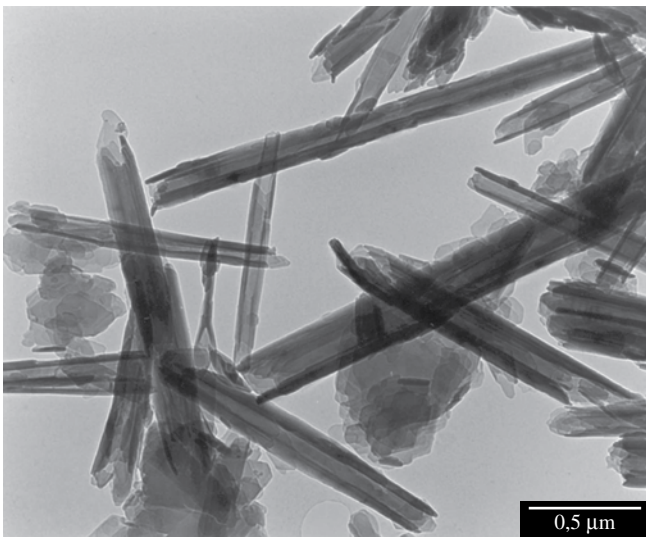


Figura 8. Capão Bonito, SP.

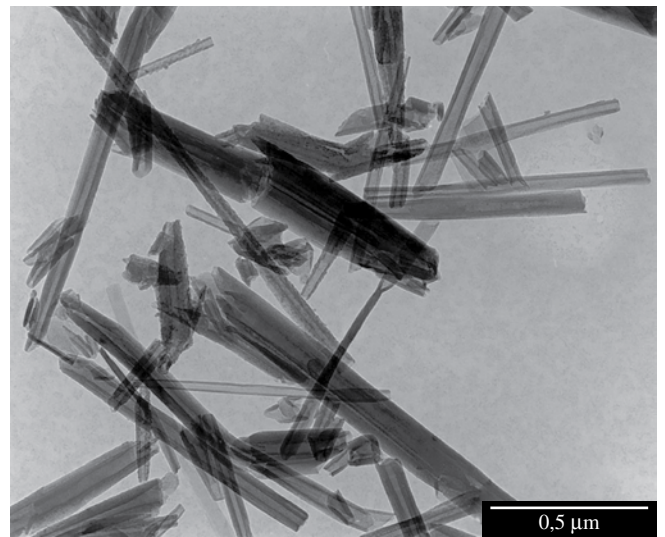


Figura 11. Pequeri, MG.

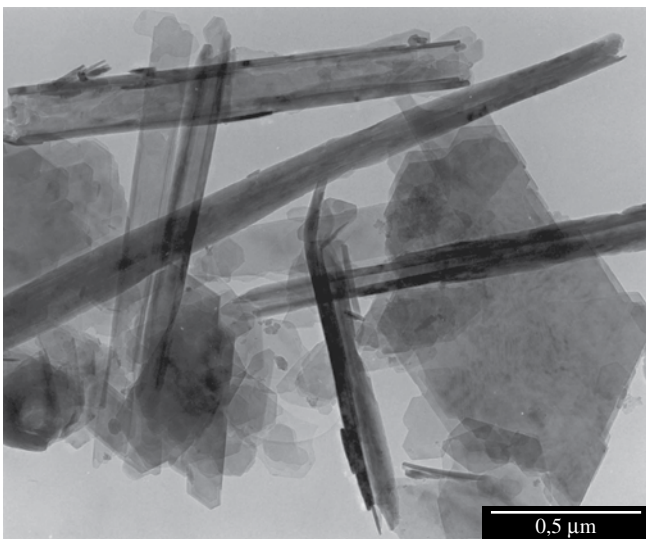


Figura 9. Embu-Guaçu, SP.

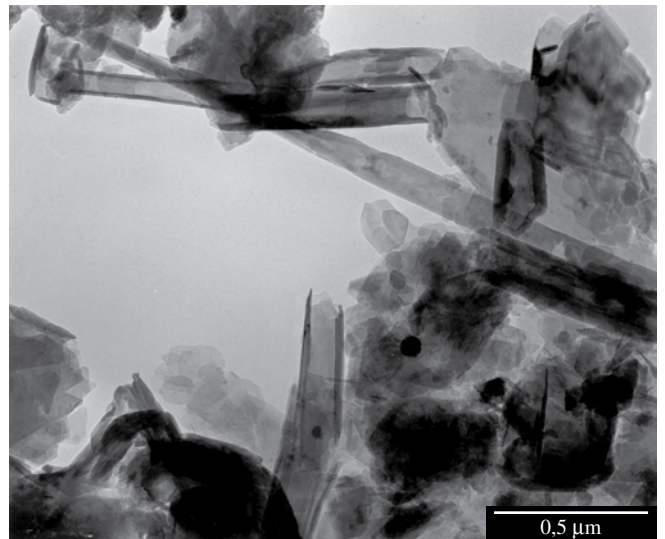


Figura 12. Juiz de Fora, MG.

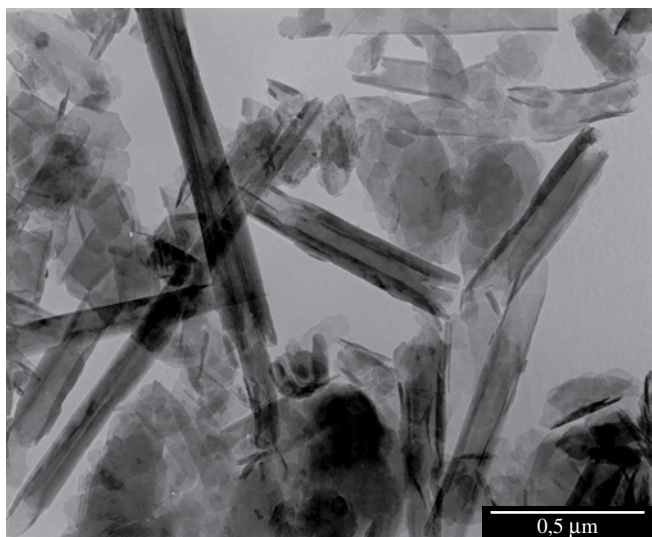


Figura 13. Mar de Espanha, MG.

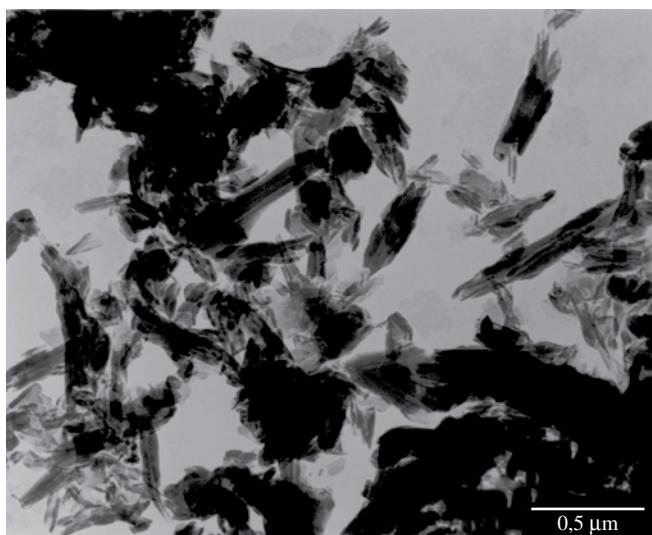


Figura 14. Poços de Caldas, MG.

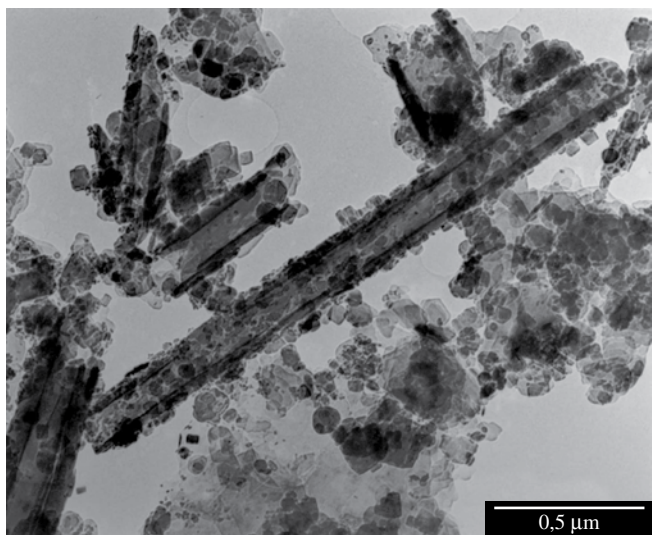


Figura 15. Poços de Caldas, MG.

Bonito, SP; Figura 9: Embu-Guaçu, SP; Figura 10: Guarda-mor, MG; Figura 11: Pequeri, MG; Figura 12: Juiz de Fora, MG; Figura 14 e 15: Poços de Caldas, MG. No caso do município de Poços de Caldas observa-se uma grande variação no formato dos tubos; outro fato, é a ocorrência frequente de haloisita tubular nas argilas refratárias gibbíticas e, mesmo, nos bauxitos; contudo em bauxitos, os tubos podem estar “sujeitos” por um grande número de partículas aderidas, como é mostrado na Figura 15.

Conclusões

- A análise das micrografias eletrônicas de transmissão de publicações antigas e recentes sobre caulins de diferentes localidades das regiões Sudeste e Sul do Brasil mostrou ser frequente a ocorrência de haloisita tubular de mistura com placas de caulinita;
- A proporção entre número de tubos para número de placas varia com o depósito de caulim;
- Foram observados casos de uma predominância grande de tubos de haloisita em relação ao número de placas de caulinita;
- Essas observações sugerem a possibilidade de existir nessas Regiões depósito de caulim predominantemente haloisítico tubular, do qual seria economicamente viável a produção de “concentrados” de haloisita tubular para as aplicações descritas neste artigo;
- O método mais preciso e direto para caracterizar haloisita tubular em um caulim continua a ser a microscopia eletrônica de transmissão; e
- Devido à alvura elevada dos caulins e também pela ausência de partículas aderidas às superfícies dos tubos, os tubos aparecem “limpos” nas micrografias eletrônicas; esses fatos os tornam matérias-primas interessantes a serem estudadas para usos na liberação controlada de substâncias químicas e medicamentos.

Referências

1. MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy**. Amsterdam: Elsevier, 2007.
2. BROWN, G. **The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals**. London: Mineralogical Society, 1961.
3. SUDO, T.; YOTSUMOTO, H. Shapes of halloysite particles in Japanese clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 4, p. 67-79, 1956.
4. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; BRINDLEY, G. W. Mineralogical studies of kaolinite – halloysite clays: a platy mineral with structural swelling and shrinking characteristics. **American Mineralogist**, v. 51, p. 1640-1648, 1966.
5. BATES, T. F.; COMES, J. J. Further observations on the morphology of chrysotile and halloysite. **Clays and Clay Minerals**, v. 6, p. 237-248, 1958.
6. TAZAKI, K. Analytical electron microscopic studies of halloysite formation processes: morphology and composition of halloysite. **Proceedings of the International Clay Conference**, p. 573-584, 1981.
7. NORO, H. Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki City, Aichi Prefecture, central Japan. **Clay Minerals**, v. 21, p. 401-415, 1986.
8. BRINDLEY, G. W.; ROBINSON, K.; GOODYEAR, J. Effect of temperature and pressure on the transition of halloysite to metahalloysite. **Mineralogical Magazine**, v. 28, p. 423-428, 1948.
9. BATES, T. F. Morphology and crystal chemistry of 1: 1 layer lattice silicates. **American Mineralogist**, v. 44, p. 78-114, 1959.
10. BIRRELL, H. S.; FIELDER, M.; WILLIAMSON, K. I. Unusual forms of halloysite. **American Mineralogist**, v. 40, p. 122-125, 1955.
11. HOPE, E. W.; KITTRICK, J. A. Surface tension and the morphology of halloysite. **American Mineralogist**, v. 49, p. 859-866, 1964.

12. OLIVEIRA, M. T. G. et al. Characterization and distribution of halloysite clay minerals in weathered basalt (Southern Paraná Basin, Brazil). **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 69, p. 179-192, 1997.
13. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Effect of repeated potassium acetate intercalation on a kaolin clay: rolled forms of kaolinite. **Proceedings of the International Clay Conference**, p. 708-710, 1978.
14. BAILEY, S. W. Halloysite – a critical assesment. **Proceedings of the International Clay Conference**, p. 89-98, 1989.
15. VISCONTI, Y. S. et al. Morfologia tubular de certos caulins brasileiros. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 12, 1950.
16. VISCONTI, Y. S. **Argilas e minerais afins**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1951.
17. NICOT, B. N. F.; VILLANOVA, A. C. Sobre a estrutura de alguns caulins brasileiros. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 13, 1952.
18. VISCONTI, Y. S. et al. **Contribuição ao estudo dos caulins: morfologia tubular e certos caulins brasileiros**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Tecnologia, 1955.
19. VISCONTI, Y. S. Argilas. **Cerâmica**, v. 1, p. 7-15, 1955.
20. VISCONTI, Y. S.; NICOT, B. N. F. A forma das partículas dos caulins, entre os quais os do Rio Grande do Sul, vista pela técnica do microscópio eletrônico. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA, 15, 1956, Porto Alegre.
21. VISCONTI, Y. S.; NICOT, B. N. F. Novas observações relativas aos caulins tubulares por meio de dispersão química e do microscópio eletrônico. **Cerâmica**, v. 2, n. 6, p. 59-65, 1956.
22. VISCONTI, Y. S. et al. Tubular morphology of some Brazilian kaolins. **Proceedings of the International Clay Conference**, v. 41, p. 67-77, 1956.
23. VISCONTI, Y. S.; NICOT, B. N. F. Mutilização do caulim tubular. **Cerâmica**, v. 3, n. 10, p. 72-80, 1957.
24. VISCONTI, Y. S.; NICOT, B. N. F. Novas observações sobre a mutilização do caulim tubular. **Cerâmica**, v. 4, n. 45, p. 41-47, 1958.
25. VISCONTI, Y. S.; NICOT, B. N. F. A questão do caulim tubular e as opiniões dos autores que por ela se interessam. **Cerâmica**, v. 5, n. 20, p. 2-10, 1959.
26. NICOT, B. N. F.; VISCONTI, Y. S. Algumas observações sobre a plasticidade e a resistência de argilas nacionais. **Cerâmica**, v. 5, n. 18, p. 18-25, 1959.
27. ZEEMANN, F. A. O. G. et al. Um estudo das caulinitas e haloisitas pela compactação artificial e considerações sobre a formação da haloisita. **Cerâmica**, v. 11, n. 42, p. 18-30, 1965.
28. VISCONTI, Y. S. Caulins de Minas Gerais - Métodos de estudos e aplicações tecnológicas. **Cerâmica**, v. 12, n. 47-48, p. 35, 1966.
29. FORMOSO, M. L.; CAMARGO, A. Aplicação da difração de Raios X, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica na identificação de algumas argilas do Rio Grande do Sul. **Cerâmica**, v. 5, n. 19, p. 2, 1954.
30. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. L.; BRINDLEY, G. W. Mineralogical studies of kaolinite – halloysite clays, Part. II, Some Brazilian kaolins. **Proceedings of the International Clay Conference**, v. 49, p. 1543-1550, 1964.
31. PIMENTEL, A. C. Distribuição geográfica de caulins cauliniticos e haloisíticos do Brasil. **Cerâmica**, v. 12, n. 47-48, p. 161-172, 1966.
32. SOUZA SANTOS, H. L. Microscopia eletrônica de argilas brasileiras utilizadas na indústria cerâmica de São Paulo. **Cerâmica**, v. 12, n. 47-48, p. 173-195, 1966.
33. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Presença de haloisita $4H_2O$ ou endelita em caulins primários brasileiros. **Cerâmica**, v. 14, p. 68-78, 1968.
34. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. L. Estudos sobre a composição mineralógica de caulins primários e secundários do Brasil. **Cerâmica**, v. 15, n. 57-58, p. 21-49, 1969.
35. SOUZA SANTOS, P.; PIMENTEL, A. C. Estudos sobre a presença de caulinita e haloisita em caulins brasileiros. **Cerâmica**, v. 17, n. 67, p. 258-295, 1971.
36. FERREIRA, H. C.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Presença de haloisita nas ocorrências de caulins primários da província pegmatífica da Borborema no Nordeste do Brasil. **Cerâmica**, v. 17, n. 68, p. 340-346, 1971.
37. AZEVEDO, A. M. V.; SOUZA SANTOS, P. Estudo da utilização do acetato de potássio na identificação de caulinita e haloisita em caulins brasileiros. **Cerâmica**, v. 21, n. 83, p. 191-206, 1975.
38. KIYOHARA, P. K. **Estudos óptico-eletrônicos e tecnológicos de caulins brasileiros visando a sua utilização na indústria do papel**. São Paulo, 1984. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP.
39. CAMPOS, T. W.; SOUZA SANTOS, H. Estudo de caulins brasileiros por microscopia eletrônica de transmissão. **Cerâmica**, v. 32, n. 203, p. 355-360, 1986.
40. KIYOHARA, P. K.; SOUZA SANTOS, P. Estudos por microscopia eletrônica de varredura sobre a forma de ocorrência de haloisita em caulins residuais. **Cerâmica**, v. 33, n. 215, p. 246-252, 1987.
41. SOUZA, D. D. D.; BUGAJER, S.; SAKA, S. Características físicas, químicas e mineralógicas de caulins nacionais usados com cargas nas indústrias de papel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 31, 1987. **Anais...** v. 2, p. 750-774, 1987.
42. LEITE, C. A. P.; SOUZA SANTOS, H. Transformações térmicas de argilominerais haloisíticos. Estudos por microscopia e difração eletrônica. **Cerâmica**, v. 36, p. 7-16, 1990.
43. SOUZA SANTOS, P. The use of particle clay morphology studies to characterize industrial clay deposits: examples from Brazil. **Clay Minerals**, v. 28, p. 539-553, 1993.
44. SOUZA SANTOS, P.; WILSON, I. R. Geological environment of Brazilian kaolins. **Proceedings of the International Clay Conference**, p. 116-121, 1993.
45. CARDOSO, S. R. F. et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no Estado de São Paulo. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 39-57, 1998.
46. WILSON, I. R.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v. 44, p. 118-129, 1998.
47. CAMPOS, T. W.; SOUZA SANTOS, H. The dimensions of halloysite in some Brazilian clays. **Acta Microscópica**, v. 6, p. 47-48, 1999.
48. TOLEDO, S. P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Clay mineral characterization in kaolins and ball clays from Santa Catarina. **Acta Microscópica**, v. 11, p. 1-12, 2002.
49. TOLEDO, S. P.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Caracterização dos argilominerais do grupo da caulinita em alguns caulins e “ball clays” de Santa Catarina. **Cerâmica Industrial**, v. 8, p. 19-39, 2003.
50. WILSON, I. R.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Kaolin and halloysite deposits of Brazil. **Clay Minerals**, v. 41, p. 697-716, 2006.
51. WILSON, I. R. Kaolin and halloysite deposits of China. **Clay Minerals**, v. 39, p. 1-15, 2004.
52. JOUSSEIN, E. et al. Halloysite clay minerals – a review. **Clay Minerals**, v. 40, p. 383-426, 2005.
53. GRIM, R. E. **Clay Minerals**. New York: Mc Graw – Hill, 1953.
54. GRANGES, A.; BRÉMOND, P. Sur la composition chimique d’une roche dénommée kaolin, Djebel Debar (Algérie). **Comptes Rendus Academie Sciences Paris**, v. 175, p. 36-38, 1922.
55. MILLIKEN, T. H.; OBLAD, A. G.; MILLES, G. A. Uses of clays as petroleum cracking catalysts. **Clays and Clay Minerals**, v. 1, p. 314-326, 1955.
56. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006.
57. VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: o que são e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146-152, 2007.

58. MURRAY, H. H.; HARVEY, C.; SMITH, J. M. Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit of New Zealand. **Clays and Clay Minerals**, v. 25, p. 1-5, 1977.
59. HARVEY, C.; TOWNSEND, M. G.; EVANS, R. B. The halloysite clays of Northland, New Zealand. In: ROTURUA CONFERENCE, New Zealand, p. 229-238, 1990.
60. KATSUKI, H. Surface modification of alumina ceramics with needle-like mullite. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FINE CERAMICS ARITA, Japan, p. 214-217, 1991.
61. ARVEY, C.; MURRAY, H. H. The geology, mineralogy, and exploitation of halloysite clays of Northland, New Zealand. Clay Minerals. Society, Special Publication, n 1, p. 233-248, 1993. **Industrial Minerals**. p. 55-59, May, 1997.
62. TAYLOR, C. **New Zealand halloysite: the premium white clay**, **Industrial Clays**. 3 ed. Albems, U.K.: Industrial Minerals Information Ltd., 2000. p. 62-64.
63. LINTECH to market Atlas halloysite. **Industrial Minerals**, n. 419, p. 6, 2002.
64. WHITESIDES, G. M.; MATHIAS, J. P.; SETO, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: synthesis of nanostructures. **Science**, v. 254, p. 1312-1319, 1991.
65. PATEL, A. H. et al. Nanoclays for drug deliver vehicle and waste water treatment. **Bulletin of Materials Sciences**, v. 29, p. 133-145, 2006.
66. NANOMINERALS: nanoclays. In: **Materials Science Research Products**. Atlanta, GA: Sigma-Aldrich, 2008.
67. WAGNER, A. L.; COOPER, S.; RIEDLINGER, M. Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposites. **Industrial Biotechnology**, v. 1, p. 190-193, 2005.
68. SHCHUKIN, D. C. et al. Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors. **Small**, v. 1, p. 510-513, 2005.
69. PRICE, R. New horizons for halloysite in microtubular technology. **Industrial Minerals**, n. 434, p. 47, 2004.
70. SOUZA SANTOS, H. Técnicas de preparação de argilas para microscopia eletrônica. **Cerâmica**, v. 10, p. 28-39, 1964.
71. SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; MONIZ, A. C. Estudos de algumas argilas e caulins de diversos Estados do Brasil. **Cerâmica**, v. 8, p. 2-21, 1962.
72. PAIVA, N. J. E. et al. Características de alguns caulins dos arredores da cidade de São Paulo. **Cerâmica**, v. 2, p. 111-144, 1956.
73. ANGELERI, F. B.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Características físico-químico e cerâmicos do caulim creme amarelado de Parelheiros, São Paulo, ESP. **Cerâmica**, v. 9, p. 19-29, 1963.
74. OLIVEIRA, M. T. G.; FURTADO, S. M. A.; FORMOSO, M. L. L. Coexistence of halloysite and kaolinite: a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil. **Anais Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, p. 665-681, 2007.