

BENTONITAS BRASILEIRAS: PROPOSTAS DE SELEÇÃO, PURIFICAÇÃO E INDUSTRIALIZAÇÃO COM QUALIDADE PARA APLICAÇÕES EM NANOTECNOLOGIA.

A. E. Zanini¹, D. A. Costa¹, H. S. Santos¹, K. L. B. da Silva¹, D. dos S. Coelho¹, R. M. Fontes¹, F. C. Noronha¹, R. F. L. Lopes¹, R. N. Borges¹, J. L. Vieira¹, E. G. Cerqueira¹, M. L. F. Nascimento¹, L. H. de Carvalho², M. Embiruçu¹

¹Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Rua Aristides Novis, 2, Federação, Salvador, BA, Brasil. CEP: 40210-630. e-mail: zanini@ufba.br

²Universidade Federal de Campina Grande. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB, Brasil. CEP: CEP 58109-970.

RESUMO

As bentonitas têm inúmeras aplicações industriais, devidas as suas propriedades características e diferenciadas, tais como: plasticidade, capacidade de troca catiônica (cátions interlamelares) e propriedades reológicas (tixotropia) de suas suspensões, que podem ser tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas. Os mercados conquistados, que não são poucos, estão atendidos na atualidade em forma satisfatória pelos produtores. Nos últimos anos, tais materiais, que apresentam caráter altamente nanotecnológico, começaram a necessitar de técnicas e procedimentos de purificação, o que, por sua vez, tornou imperativo o desenvolvimento de novas metodologias abarcando desde a lavra até o produto final e seu controle de qualidade. O PROTEC - UFBA vem envidando esforços neste sentido, visando o desenvolvimento de uma “tecnologia limpa” para processar argilas bentoníticas de forma ecologicamente correta e capaz de gerar materiais com a qualidade exigida por este novo campo de aplicação, baseada na elutriação, onde o solvente empregado é água. Vale lembrar que a Bahia é exportadora deste particular mineral. As justificativas desta pesquisa são claras: o desenvolvimento de tecnologia regional, a autonomia brasileira neste campo tecnológico inovador e o aumento na rentabilidade na industrialização. Os estudos apresentados baseiam-se na propriedade das esmectitas de modificarem o valor da sua distância interplanar basal $d(001)$ pela incorporação de quantidades variáveis de solventes nas suas lamelas, fato que provoca a diminuição da sua densidade, reduzindo a velocidade de decantação, o que não acontece com outros minerais. Com a aplicação de um sistema de elutriação piloto, baseado na *Lei de Stokes* - podem-se calcular estas velocidades e realizar uma purificação completa das bentonitas. Basicamente, na elutriação a água (solvente) em contra fluxo transporta os diferentes tipos de partículas através de uma série (variável) de colunas de diferentes diâmetros que são dimensionados para provocar, numa dada corrente de fluido, velocidades ascendentes adequadas para a seleção e o enriquecimento do minério. O solvente é reciclado, o que permite a incorporação de aditivos que fazem da técnica de elutriação uma ferramenta importante para a hidrometalurgia e para a lixiviação de sistemas minerais complexos. A eficiência na separação dos sistemas cristalinos contaminantes foi comprovada tanto por Difração de Raios X (DRX) quanto por Fluorescência de Raios X (EDX). Apesar do processo industrial se encontrar em estado incipiente, os resultados experimentais e comprobatórios em escala piloto se mostram promissores.

PALAVRAS-CHAVE: Bentonita, esmectita, tactoide, elutriação, hidrometalurgia, nanotecnologia.

1. INTRODUÇÃO

As esmectitas e fundamentalmente a montmotilonita (MMT), nesta última década, têm sido objeto de importantes trabalhos científicos e industriais incorporando aos seus diversos aplicativos, brilhantes perspectivas no campo da nanotecnologia (Utracki, 2004). Em particular as bentonitas, como matéria-fonte destas por sua abundância na natureza, baixo custo, facilidade extrativa, estado de agregação - que não necessita de moenda previa, já tinham sido definidas como uma importante matéria prima de crescimento com considerável envergadura para um reconhecido leque mercadológico. Suas novas aplicações em nanotecnologia (Utracki, 2004) exigem deste minério um grau de qualidade maior, com purezas superiores as até aqui possíveis de se obter. A solução de tal problema é apreciável se forem considerados os complicados processos registrados em patentes (Clarey, 2000; Clocker, 1976), e a existência de poucos produtores mundiais desta qualidade.

Uma grande diversidade de contaminações é encontrada nas bentonitas, algumas delas originadas no processo de sua gênese, e outras próprias das características do lugar em que se encontram. Em linhas gerais pode-se mencionar as mais comuns: caulinita, quartzo, pirita, calcita, entre outros, além de matéria orgânica, sais solúveis e minerais amorfos (Santos, 1989; Andrade, 2003, Utracki, 2004). A esmectita mais freqüente numa bentonita é a montmorilonita (MMT), usualmente em 80% de sua composição. As esmectitas pertencem à classe dos filossilicatos em camadas do tipo 2:1, ou seja, está constituída por três camadas cristalinas, tendo na camada central uma folha octaédrica e duas folhas tetraédricas externas de sílica unidas entre si por oxigênios comuns (Utracki, 2004; Önal, 2007). As derivadas da pirofilita tem a camada central di octaédrica geralmente ocupados por alumínio, e as derivadas do talco a camada central tri octaédrica e são geralmente ocupados por magnésio.

Tanto nos tetraedros como nos octaedros ocorrem substituições isomórficas e a ocorrência mais importante destas substituições acontecem quando um dos componentes do sistema cristalino é substituído por outro de menor valência ou em quantidades não equivalentes estequiometricamente. Isto provoca a descompensação das cargas que mantinham o equilíbrio químico do sistema cristalino, podendo transformar em um ânion, no qual as cargas negativas serão compensadas por cátions que poderão, por sua vez, ser substituídos - de forma reversível - dentro de certas regras de prioridades. Em diversas literaturas (Santos 1975) observa-se de forma prática que esta capacidade substitutiva se encontra expressa em modo decrescente a partir da seguinte lista de íons: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . Cabe destacar que tal pratica pode ser diferente para diversos argilominerais, ou por exemplo para um mesmo argilomineral com diferentes estados de hidratação - e que em alguns casos um cátion específico poderá ser fixado em forma quase irreversível como acontece de fato com o potássio nas ilitas, se as mesmas diminuem seu estado de hidratação, impedindo futuras modificações (Santos, 1975). A TABELA I apresenta um exemplo das configurações cristalinas de algumas esmectitas de ambas origens (dioctaédricas que derivadas da Pirofilita e trioctaédricas oriundas do talco) e respectivas substituições isomórficas, geradoras das cargas as que foram compensadas neste caso pelo cátion sódio. Os cátions alcalinos e alcalino terrosos resultam em suspensões aquosas tixotrópicas (hidrofílicas) (Lee, J. Y.; Lee, H. L.1999).

Os cátions que neutralizam as cargas aniônicas das esmectitas por intercalação podem ser também orgânicos de qualquer etiologia - como ser corantes catiônicos, derivados de imidazoles, sais de amônio quaternário, entre outros. Os cátions como os sais de amônio quaternário, quando intercalados, geram suspensões tixotrópicas (hidrofóbicas) em solventes orgânicos, o que tem resultado numa importante propriedade bastante aproveitada industrialmente (Santos, 1975; Utracki, 2004).

Estes sistemas cristalinos (Wypych, & Satyanarayana, 2004) possuem uma área específica que varia entre 750-800 m²/g, as lamelas apresentam uma densidade de 4,03 g/ml separadas por lamelas que possuem diferentes estados de hidratação, o que origina diferentes valores de $d(001)$. Assim sendo para uma galeria de 0,28 nm, que corresponde a uma mono-capa de água, o sistema cristalino terá 9,98% de água (em peso) e uma densidade de 3,138 g/ml. Já para um espaçamento de 0,79 nm resulta um estado de hidratação de 22,8% e uma densidade de 2,385 g/ml (Utracki, 2004).

TABELA I. Alguns exemplos de esmectitas oriundas de pirofilita e talco com substituição isomórfica tanto nos teraedros como nos octaedros com as cargas neutralizadas pelo cátion sódio. Para estevensita pode-se observar a substituição isomórfica incompleta de um magnésio por um ferro trivalente, o que tem dado origem à carga aniônica (Utracki, 2004).

		Dioctaedricos			
		Tetraedros	Octaedros	Equilíbrio	Cátion
Derivam da	Pirofilita	Si ₁₂	Al ₆	O ₃₀ (HO) ₆	
T.O.T. 2:1	Montmorilonita	Si ₁₂	Al ₅ Mg	O ₃₀ (HO) ₆	Na
	Beidilita	Si ₁₁ Al	Al ₆	O ₃₀ (HO) ₆	Na
	Nontronita	Si ₁₁ Al	Fe ₆	O ₃₀ (HO) ₆	Na
		Trioctaedricos			
Derivam do	Talco	Si ₁₂	Mg ₉	O ₃₀ (HO) ₆	
T.O.T. 2:1	Saponita	Si ₁₁ Al	Mg ₈ Fe	O ₃₀ (HO) ₆	Na
	Hectorita	Si ₁₂	Mg ₈ Li	O ₃₀ (HO) ₆	Na
	Estevensita	Si ₁₂	Mg _{8,31} Fe _{0,24}	O ₃₀ (HO) ₆	Na _{0,66}

Estes empilhamentos, denominados tactoïdes, podem incluir até três mil lamelas com uma moderada ‘razão de aspecto’ que varia entre 10 e 300 (Utracki, 2004). Como em qualquer solo podem existir contaminações orgânicas que atuam sobre seu estado de agregação, tal fator pode dificultar a purificação dos materiais (Santos, 1975). Em 1947 Thiessen demonstrou a existência de pequenas cargas positivas nas arestas das lamelas das esmectitas (van Oss, 1990; Thiessen, 1947), o que permitiu explicar a formação de estruturas propostas por Qian (Utracki 2004).

Tais configurações, muito diferentes dos empilhamento dos tactoïdes, mostram que as suspensões de argilas podem estar constituídas de agregados com diversas configurações e diferentes estados de hidratação, o que também resultará em densidades que deverão guardar uma relação diretamente proporcional à relação lamela/água. (Totten, 2002). Esta relação foi calculada e modelada (Zanini, 2008) por correlação hiperbólica para os estudos de separação por elutriação, resultando na **EQUAÇÃO 1**:

$$\delta(MMT)_{\text{hidratada}} = 4,03 / (1 + 0,03043 \times \% wH_2O) \quad (1)$$

onde $\delta(MMT)_{\text{hidratada}}$ representa a densidade da montmorilonita hidratada em função da porcentagem de água (em massa).

Se por métodos desagregante tais como a atrição, ou ultra-som, ou a eliminação do efeito aglomerante da matéria orgânica pela ação de oxidantes que não modifiquem quimicamente a esmectita, e aproveitando o fenômeno da intercalação do solvente como fenômeno que diminui a densidade, de acordo com a **EQUAÇÃO 1**, a decantação da fração esmectítica do minério decantará com velocidades menores a medida que se consegue diminuir mais sua densidade, o que fornece um eficiente método de separação.

Esta separação não pode ser justificada somente pela densidade, mas sim por certa relação entre o diâmetro das partículas bem como sua densidade, o que pode ser quantificado em forma ideal pela Lei de Stokes, expressa na **EQUAÇÃO 2**, onde U_t corresponde a velocidade, g é o valor da aceleração da gravidade, D_p^2 representa o quadrado do diâmetro da partícula, $(\delta_p - \delta)$ indica a diferença entre a densidade da partícula e do fluido, e η é a viscosidade do fluido.

$$U_t = gD_p^2(\delta_p - \delta)/18\eta \quad (2)$$

Como em geral as condições de trabalho se afastam das ideais definidas por Stokes, e de forma a melhorar a separação aplicamos um contra-fluxo ao fluido com o intuito de modificar a velocidade ascendente do fluido ate atingir a maior eficiência na seleção das partículas de interesse. De forma a aumentar o tempo de residência foram montadas quatro colunas de diâmetros crescentes para desacelerar a velocidade ascendente do fluido, sendo possível então obter nas diferentes colunas diferentes tipos de partículas. O esquema atual da planta piloto (devidamente instalada) está indicado na **Figura 1**.

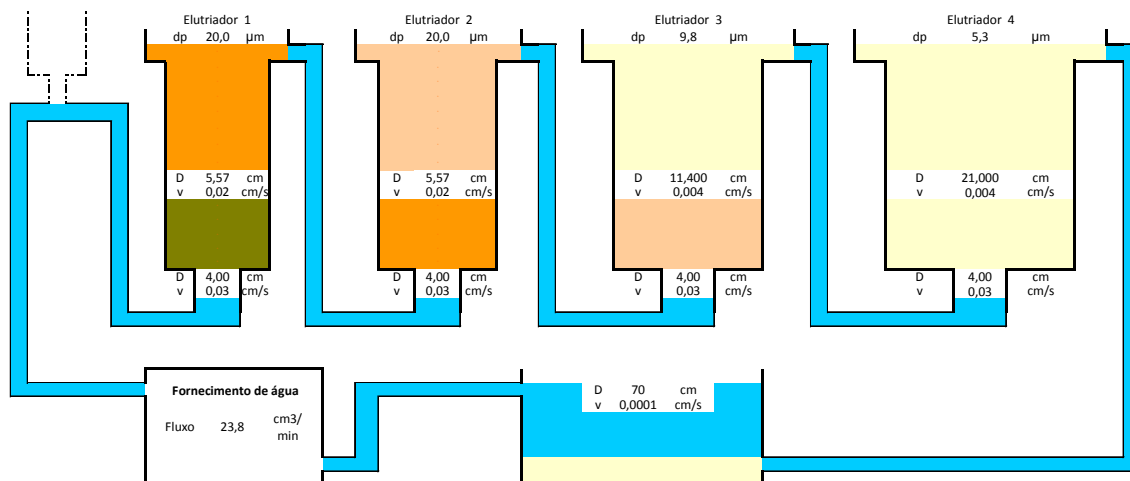


Figura 1. Esquema simplificado da planta piloto instalada para elutriação múltipla.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi elutriada na planta piloto do PROTEC uma amostra de Bentonita “*In Natura*” de Vitória da Conquista, jazida de Serra do Vital doada pela CBB (Companhia Brasileira de Bentonita). A água utilizada foi a de uso comum da cidade, e reciclada. O fluxo foi regulado por uma bomba peristáltica de quatro canais usada em medicina para hemodiálises.

2.1. Procedimentos

2.1.1. Calibração da bomba

Foi usado o método gravimétrico para a calibração do fluxo, determinando a massa de água por minuto. Como resultado, a partir desta massa se determinou o volume e a velocidade ascendente do fluido, conforme apresentado na **TABELA II**.

TABELA II. Valores obtidos na calibração sendo que o *set point* 3 foi usado para elutriar os materiais.

<i>Set-Point</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fluxo Médio (g/min)	29,49	66,96	122,11	151,96	194,67	247,59	293,91	338,19	382,30	455,27
Volume (26°C)	29,58	67,17	122,50	152,45	195,30	248,39	294,85	339,28	383,53	456,73

2.1.2. Determinação dos parâmetros de elutriação

Na **TABELA III** são apresentados os cálculos do volume e da massa total de água em cada coluna, bem como a velocidade resultante para o *set-point* escolhido (3).

TABELA III. Valores da velocidade linear em cada coluna obtida para o *set-point* 3.

Fluxo (122,11g/min)	Diâmetro Interno (cm)	Área (cm²)	Volume Total (cm³)	Massa de água (Kg)	Velocidade linear (cm/min)	Velocidade linear (cm/seg)
Coluna 1	5,57	24,367	3201,1	3,19	5,03	0,0838
Coluna 2	5,57	24,367	3201,1	3,19	5,03	0,0838
Coluna 3	11,40	102,070	12525,5	12,49	1,20	0,0200
Coluna 4	20,00	314,159	37976,2	37,85	0,39	0,0065

2.1.3. Atrição das amostras

Esta operação foi realizada em um desintegrador industrial de alimentos com uma velocidade de 1700 rpm para uma suspensão com uma relação de 100 g de argilas para 700 g de água. A suspensão obtida foi dosada na planta piloto em um período de 30 minutos estando já à água de elutriação em regime estável do *set-point* escolhido. Esta operação permitiu realizar a modificação catiônica das argilas com carbonato de sódio e cloreto de sódio, assim como a melhora química do estado de agregação das partículas por meio de oxidantes e/ou tensoativos para diminuir a ação agregante da matéria orgânica existente como contaminação natural do minério.

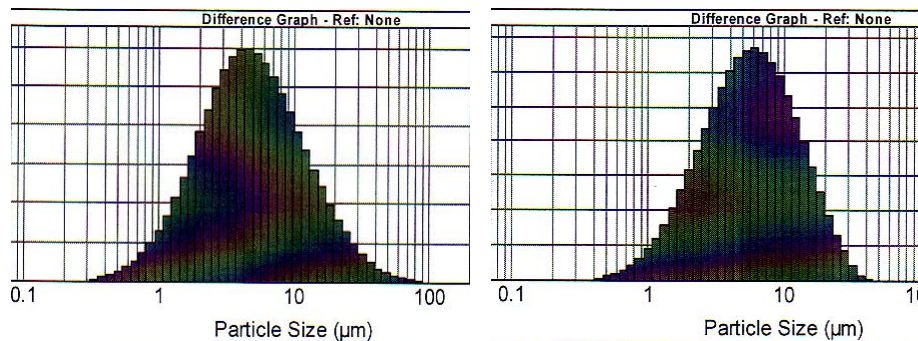
2.1.4. Elutriação das amostras

O tempo de elutriação varia com os diferentes tipos de argilas e com seu estado de agregação. Desta forma busca-se desagregar o material para favorecer a separação. Tal desagregação pode se fazer com métodos físicos ou químicos como mencionado previamente, ou ainda a partir da combinação de ambos. Já as adituações de reativos podem ser feitas na atrição, ou com dosagens na corrente de água que circula nas colunas, o que facilita bastante este procedimento. As colunas usadas são bidiamétricas, sendo o diâmetro da parte inferior menor para que um valor maior do número de Reynolds neste volume mantenha o estado de desagregação inicial da suspensão, dado à tendência tixotrópica destas. O fim do processo de elutriação é determinado pela inexistência de partículas em suspensão no fluido em movimento ou de partículas suspensas que não são arrastadas pelo fluido na velocidade escolhida. É muito importante o controle do fluxo por meio de um rotâmetro para evitar que acelerações ou desacelerações da velocidade modifiquem o resultado da seleção.

3. RESULTADOS

3.1. Comprovação da distribuição granulométrica e determinação do fluxo ideal

Os tamanhos médios das partículas de argila e sua distribuição nas suspensões elutriadas foram determinados com um granulômetro a laser, modelo Malvern Mastersizer 2000 calibrado com dióxido de titânio e operando com um acessório de circulação “Hydro 2000S (A)”, que não permite a decantação da argila. Foi verificado experimentalmente que determinados fluxos podem provocar arrasto de partículas. Por exemplo, algumas amostras podem mostrar bi-modalidade da suspensão, ou também pode mostrar uma distribuição de tamanho de partícula muito ampla, o que não é recomendável para uso em nanotecnologia. Um valor médio aceitável é de 7 μm (Utracki, 2004). Experimentalmente a regulação do fluxo permite atingir facilmente tais valores com uma dispersão aceitável semelhante a processos bem mais complicados, como é mostrado na [Figura 2](#) (Clarei et al., 2000). A melhora na eficiência da separação esta acompanhada geralmente por uma diferenciação na cor das frações elutriadas.



[Figura 2.](#) Distribuição granulométrica das partículas elutriadas, mostrando o estreitamento entre o diâmetro máximo e o mínimo da suspensão e a eliminação da bi-modalidade da suspensão.

2.1.5.2. Comprovação das estruturas cristalinas nas frações elutriadas por difratometria de raios X

Para obter os difratogramas das frações elutriadas usou-se um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000. Estas amostras foram colocadas na cavidade do porta-amostras, prensadas até apresentarem uma superfície regular e introduzidas no suporte do goniômetro do difratômetro. Nos difratogramas da [Figura 3](#) é possível observar que para a velocidade usada na elutriação há uma diminuição considerável da fase caulinita. Foi observada ainda a eliminação total do quartzo.

Na [Figura 4](#) observa-se que tanto para uma argila sodificada com carbonato de sódio e outra com cloreto de sódio o quartzo também foi retido na coluna 1 (resíduo). Este resultado é muito importante porque o carbonato de sódio normalmente usado para a sodificação de esmectitas não é fabricado no Brasil - além de ser muito mais caro que o cloreto de sódio de existência abundante e fácil obtenção. Em geral os resultados aqui mostrados são a somatória de ações de desagregação tanto físicas como é a atrição - quanto químicas, como resulta da ação de certos reagentes oxidantes. Também é importante a diminuição na densidade das esmectitas, que acontece pela intercalação do fluido ou de polióis (alcoóis polifuncionais) - tratamentos estes de simples aplicação processual (Aranha, 2002). Tratamentos complementares para melhorar a ação da elutriação estão em franco desenvolvimento no PROTEC, mas as melhoras até aqui obtidas prometem aplicabilidade econômica ao processo.

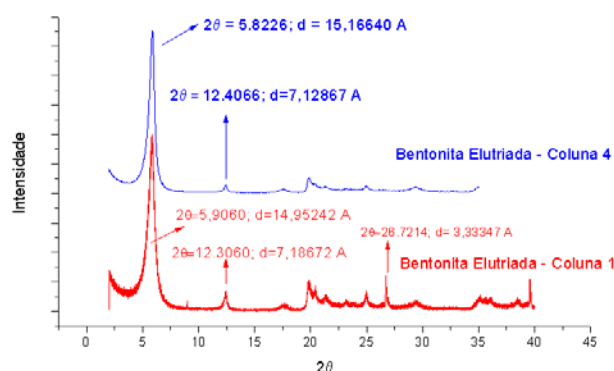


Figura 3. Difratoograma de raios X, mostrando a purificação obtida entre as duas frações da coluna 1 e a coluna 3.

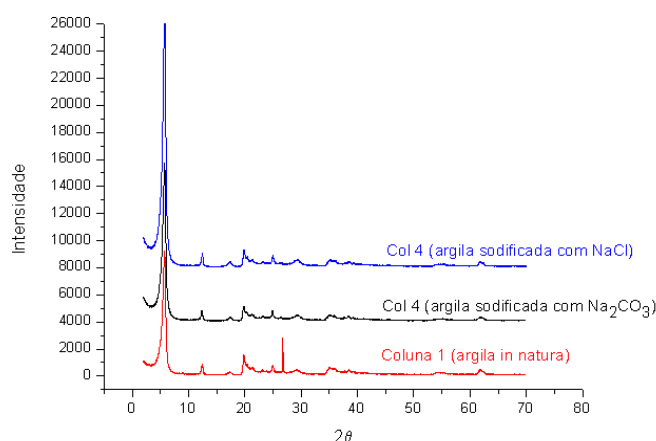


Figura 4. Difratoograma de raios X mostrando a purificação em amostras sodificadas com diferentes reativos.

2.1.5.3. Composição química por EDX

A determinação da composição química das frações foi feita por EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) em um equipamento Shimadzu EDX 720 por leitura direta do pó sobre um filme de polipropileno em porta-amostras ao vácuo.

TABELA IV. Valores obtidos por EDX para argilas *in natura*, elutriadas e secas a 105°C, passando por sodificação com Na₂CO₃. Todas peneiradas em malha 100.

EDX	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	Outros	Total
Argila	54,2	22,5	7,4	3,1	0,5	0,0	12,3	100,0
Argila com 10% de Na ₂ CO ₃	51,2	21,0	6,9	2,9	0,5	6,1	11,4	100,0
Argila com 10% de Na ₂ CO ₃ (corrigida)	54,2	22,2	7,3	3,1	0,6	6,4	12,1	105,9

A Tabela IV mostra a ação de modificação catiônica obtida por sodificação para uma argila com um valor da CTC de 1,02 meq/g, valor este obtido pelo método de azul de metileno (Neumann, 2000) na qual foram corrigidos os valores lidos no EDX, em função da diluição sofrida pelo agregado de carbonato de sódio. (O fator usado resultou da relação entre os SiO₂, 54,2 e 51,2 com um valor de 1,0586) (Donadelo 1984).

Esta modificação catiônica foi feita agregando uma quantidade de carbonato de sódio equivalente a 10% da massa de argila o que corresponde ao dobro do valor estequiométrico da CTC e equivale a um valor teórico de 6,3% de óxido de sódio na composição resultante o que torna aceitável o valor de 6,4% encontrado.

Cabe ressaltar que os valores dos cátions alcalino terrosos não tem sofrido modificação com este processo de sodificação dado que os mesmos foram precipitados em forma de carbonatos e

desta forma retidos na massa da argila modificada, resultando em uma nova impureza gerada pelo processo aplicado, no entanto eles poderão ser eliminados por elutriação em um médio debilmente clorídrico em função dos cloretos dos metais alcalino terrosas serem solúveis.

4. CONCLUSÕES

Os resultados aqui mostrados indicam a possibilidade de melhoras na purificação, em consequência se faz necessário aprofundar a pesquisa em três importantes parâmetros: *i*) diminuição da densidade da fração esmectítica; *ii*) aumentar e diversificar as ações químicas de desagregação da bentonita; *iii*) realizar a modificação catiônica em um único processo ecologicamente correto.

Como ferramentas para a diminuição da densidade é possível propor futuros tratamentos com polioles, tensoativos de cadeias lineares, entre outros. Para melhorar a desagregação do minério serão testados diversos oxidantes, detergentes biodegradáveis acompanhado de ações mecânicas durante o processo de atrição. A modificação catiônica resultará uma operação unitária dentro do processo de elutriação sendo esperado que os agentes modificadores por sua natureza química favoreçam as duas propostas anteriores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (contratos 305373/2009-9 e 479799/2010-5), CAPES, Companhia Brasileira de Bentonita (www.cbb.ind.br), Petrobras / FAPEX (contrato 4600251968: “Seleção, Purificação e Caracterização de Argilas Bentoníticas para obtenção de Nanocompositos Poliméricos”), FAPESB, Millenium e Lyondell Química do Brasil (atual Cristal) pelos apoios financeiros e técnicos na realização deste estudo. Os autores agradecem também a A. R. M. Junior, D. C. Souza, D. S. Coelho e R. M. Fontes, F. Noronha estudantes de iniciação científica do PROTEC-UFBA, pelo apoio na obtenção dos resultados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Utracki, L. A.; *Clay-containing polymeric nanocomposites* **1**, RAPRA Technology: Shawbury - UK (2004).
- Santos, P. S.; *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras* **1**, Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, (1975).
- C. J. van Oss, R.F. Giese, and P. M. Constanzo, *Clays and Clays Minerals* **38** (2), 151-159 (1990).
- Thiessen, P. A.; *Z. Anorg. Chem.* **253**, 161-169 (1947).
- Wypych, F.; Satyanarayana K. G.; *Clay surfaces, fundamentals and applications* **I**, Elsevier Academic Press: Amsterdam-HOL, 2004.
- Amorim, L. V.; Pereira, E.; Gomes, C. M.; Viana, J. D.; Farias, K. V.; Barbosa, M. I. R.; França, K. B.; Lira H. L.; Ferreira, H. C. *Águas Subterrâneas* **18** (2004).
- Lee, J. Y., Lee, H. L.; *Mater. Chem. Phys.* **15** (1999) 11.
- Foletto, E. L.; Volzone, C.; Morgado, A. F.; Porto, L. M.; *Materials Research* **4** (2001) 211.
- Aranha, I. B.; Oliveira, C. H.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.; Luz, A. B.; *Caracterização Mineralógica de Bentonitas Brasileiras*, CETEM-MTC: Rio de Janeiro (2002).
- Clarey, M.; Edwards, J.; Tsipursky, S. J.; Beall, G. W.; Eisenhour, D. D.; *US pat.* 6,050,509 2000.
- Clocker, E.; Paterek, W.; Farel, N. D.; Selsley, M. J.; *US pat.* 3,951,850 1976.
- Zanini, A. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).
- Donadello, M. M.; *Master Thesis*, University of Hull, Reino Unido (1984).
- Totten, M. W.; Hanan, M. A.; Knight, D.; Borges, J.; *Am. Mineral.* **87** (2002) 1571.
- Neumann, M., G., Gessner, F., Cione, A., P., P., Sartori, R., A., Cavalheiro, C., C., S.; *Quimica Nova* **23** (2000).