

Propriedades e aplicações industriais de argilas do estado do Maranhão

Properties and industrial applications of clays from Maranhão/Brazil

DOI:10.34117/bjdv7n8-425

Recebimento dos originais: 07/07/2021

Aceitação para publicação: 02/08/2021

Rodrigo da Silva Magalhães

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), 64000-040, Teresina/PI, Brasil.

E-mail: rmagalhaescaxias@gmail.com

Roseane Martins dos Santos

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), 64000-040, Teresina/PI, Brasil.

E-mail: rosyggle@ifpi.edu.br

Aline Alves Milhomem da Silva

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), 64000-040, Teresina/PI, Brasil.

E-mail: allyne.am2011@hotmail.com

Frederico Pinto Marques

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), 64000-040, Teresina/PI, Brasil.

E-mail: sdmarquesdois@yahoo.com.br

Érico Rodrigues Gomes

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI), 64000-040, Teresina/PI, Brasil.

E-mail: erico.gomes@ifpi.edu.br

RESUMO

O estado do Maranhão possui um grande número de jazimentos de argilas, matéria-prima que abastece a indústria de cerâmica vermelha local. No entanto a maioria dessas ocorrências não foram caracterizadas de modo a se avaliar as aplicações industriais desta substância mineral. Este artigo realizou um levantamento dos principais estudos sobre as argilas encontradas no território maranhense, bem como suas propriedades físico-químicas, mineralógicas e aplicações. O mapeamento efetuado demonstra que os principais depósitos se concentram nas regiões de maior população (região metropolitana de São Luís, Imperatriz e Timon). Além disso, existem registros de jazidas de argilas especiais (bentonitas, caulins, paligorskytas, esmectitas associadas a zeólitas naturais) que têm grande potencial para inúmeras aplicações industriais.

Palavras-chave: Argila, Maranhão, Cerâmica, Propriedades.

ABSTRACT

The state of Maranhão has a large number of clay deposits, a raw material that supplies the local red ceramic industry. However, most of these occurrences have not been characterized in order to be evaluated as industrial applications of this mineral substance. This article carried out a survey of the main studies on clays found in Maranhão territory and their physical-chemical, mineralogical properties and applications. The mapping carried out in such a way that the main deposits are concentrated in the regions with the largest population (metropolitan region of São Luís, Imperatriz and Timon). In addition, there are records of deposits of special clays (bentonites, kaolin, paligorsky, smectites associated with natural zeolites) that have great potential for industrial applications.

Keywords: Clay, Maranhão, Ceramics, Properties.

1 INTRODUÇÃO

O recente desenvolvimento da indústria cerâmica brasileira, a qual remonta ao princípio do Século XX, tornou o país num grande produtor de materiais cerâmicos, acompanhando as transformações socioeconômicas decorrentes do crescimento urbano e o início do processo de industrialização [1]. Cabral [1] relata que nesse período a demanda crescente por habitações e obras de infraestrutura mudou o padrão construtivo oriundo do período colonial, baseado na madeira, forçando a substituição dessa por tijolos e telhas nas edificações, quer seja por razões sanitárias, ou pela própria escassez daquela matéria-prima.

A argila é o principal componente ou matéria-prima da massa cerâmica estrutural, no entanto, é um material versátil, não se restringindo somente às aplicações para a construção civil. As mesmas têm sido utilizadas em aplicações mais avançadas, por exemplo, em suportes de catalisadores [2], material cimentício suplementar [3], purificação de água [4], clarificação de óleos vegetais [5], tintas ecológicas [6], adsorção de metais pesados [7]. A matéria-prima argilosa é facilmente encontrada na natureza, bastante abundante, de baixo custo de extração e processamento [8], [9].

Durante séculos, a argila foi considerada um dos materiais mais importantes na construção civil. É conhecida e usada pelas civilizações desde a antiguidade, os antigos monumentos e ruínas romanas são testemunhas do seu alto potencial [10], e se tornou indispensável para a vida moderna. É a matéria-prima de muitos tipos de cerâmica, como porcelana, tijolos, ladrilhos e louças sanitárias, bem como um componente essencial de plásticos, tintas, papel, borracha e cosméticos [11].

A argila é definida como um material natural, terroso, de granulação fina (menor que 2 μm), de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, que

geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. Quimicamente, são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. O óxido de ferro presente nas argilas é responsável pela cor avermelhada comum aos produtos cerâmicos [12].

Em geral, são materiais heterogêneos cujas características dependem de sua formação geológica e do local de extração. Desta forma, um mesmo depósito de argila pode conter muitos tipos de minerais ligeiramente diferentes. Logo, estudos de caracterização são imprescindíveis quando se quer obter um melhor conhecimento do potencial industrial de uma jazida de forma a otimizar a extração, o processamento dos materiais argilosos e encontrar novos campos para aplicação da matéria extraída [8, 13].

O estado do Maranhão, assim como outras unidades federativas segue essa regra e necessita de esforços de pesquisadores da região na análise e caracterização tecnológica dessa matéria-prima bem como na avaliação de novas aplicações industriais para as jazidas encontradas em seu território.

Nesse contexto, o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PPGEM) do Instituto Federal do Piauí (IFPI) vem buscando realizar estudos acerca das matérias primas das indústrias cerâmicas localizadas nos estados do Maranhão e Piauí, tanto de jazidas de argilas ainda não exploradas como aquelas em atividade. No entanto, ainda não se tem um levantamento de todas as pesquisas realizadas de modo a prever alguma aplicação industrial ou ainda o mapeamento do estado quanto as microrregiões e bacias hidrográficas mais estudadas ou mesmo a indicação daquelas mais recomendadas.

Dessa forma, esse trabalho tem por objetivo realizar um levantamento bibliográfico das jazidas e minas de argilas já estudadas no estado do Maranhão visando reunir suas principais propriedades físico-químicas, mineralógicas e tecnológicas. Além disso, discutiu-se o potencial da matéria-prima argilosa para as mais diversas aplicações industriais.

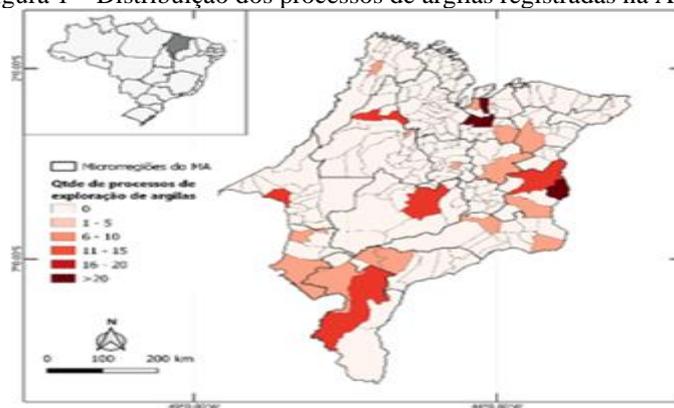
2 A INDÚSTRIA CERÂMICA MARANHENSE

Ao todo, no estado, tem-se 120 empresas que produzem cerca de 117 mil milhares/mês gerando mais de 7500 empregos diretos, e consomem 100 milhões de ton/mês de matérias primas (argila) [13-14]. Apesar desse panorama não existem dados recentes e estudos científicos sistematizados sobre as matérias-primas cerâmicas, que orientem futuros investimentos do setor privado [16].

Alem disso, Mercury [15] aponta vários problemas adicionais, os quais, destacam-se: ausência de um cadastro mineral do estado do Maranhão, que tenha por objetivo identificar e disponibilizar novas opções de matérias-primas cerâmicas; ausência de um estudo sistemático de caracterização mineralógica e tecnológica das matérias-primas rotineiramente utilizadas nas diferentes microrregiões; falta de treinamento e assistência técnica capazes de introduzir novas técnicas e tecnologias mais atuais para a obtenção de produtos de melhor qualidade; ausência de laboratórios especializados capazes de formar mão-de-obra qualificada com o intuito de assessorar este setor, em temas, como: certificação de produtos, controle de qualidade, formulação de massas e ensaios tecnológicos.

Um levantamento geológico dos recursos minerais do estado do Maranhão com resultados publicados em 2012 relata 313 ocorrências de minas, jazidas ou depósitos (ativas ou inativas) de argila [17]. Dados do Sistema de Informações Geográficas da Mineração (SIGMINE) revelam que 251 processos minerários estão atualmente cadastrados na Agência Nacional de Mineração (ANM), como os requerimentos para pesquisa e lavra, concessões e licenciamentos relacionados a argila [18]. Destes, 1 processo referente a uma argila caulínica (município Codó/MA) usada na fabricação de cimento, 1 para argila refratária também em Codó/MA, porém a área está bloqueada judicialmente e não se tem maiores informações sobre o mineral. 203 processos têm seu uso associado a argila para cerâmica vermelha, 10 para construção civil, e 36 estão discriminados apenas como uso ‘industrial’. A Fig. 1 abaixo mostra a distribuição desses processos.

Figura 1 – Distribuição dos processos de argilas registradas na ANM.



Fonte: Dados ANM (2021) e Organização: os autores.

Os jazimentos de argila para cerâmica vermelha estão distribuídos por todo o estado do Maranhão, com os principais polos produtores localizados nos municípios de Itapecuru Mirim, Timon, Caxias e Imperatriz [16]. Esta localização é coincidente com as planícies de inundação dos grandes rios como Munim, Mearim e Itapecuru [18-19]. Além disso, o mapeamento efetuado demonstra que os principais depósitos registrados se concentram nas regiões de maior concentração populacional como São Luís (1.108.975 hab), Imperatriz (259.337 hab) e Timon (170.222 hab) [21].

Na região Metropolitana de São Luís e entorno os principais depósitos de argila e as atuais frentes de produção ocorrem em bolsões e/ou camadas de argila associados aos arenitos argilosos do Grupo Itapecuru (municípios de Itapecuru Mirim, Santa Rita, Bacabeira e Rosário) inserido na Bacia do Parnaíba e aos bolsões pelíticos relacionados aos sedimentos arenosos do Grupo Barreiras [22].

O setor produtivo da região é bastante artesanal e tradicional, constituído de empresas (olarias) de pequeno a médio porte. Nestas localidades, as atividades são realizadas por artesãos e fabricantes que seguem ainda técnicas rudimentares desenvolvidas no próprio local. São produzidos insumos para a construção civil e utensílios diversos, tais como: telhas, tijolos vazados, adornos e louça de mesa [20]. Algumas empresas estão investindo em equipamentos como fornos, marombas e sistemas de transportes de material por meio de trilhos dentro das instalações, além de sistemas de secagem automáticos visando melhorar a produção e a qualidade dos produtos fabricados [22].

Apesar da escassez e do pouco conhecimento da existência de recursos minerais na microrregião de Caxias (leste maranhense), a argila representa matéria-prima importante e representativa para a região, denotando a sua vocação intrínseca para este bem mineral [23]. No município de Caxias/MA, a indústria cerâmica tem uma produção da ordem de 2,4 milhões de peças (tijolos cerâmicos e telhas) por mês gerando empregos e suprindo a demanda da região, por outro lado, nem todas as empresas possuem licenças ambientais para extração além de se utilizarem lenha como fonte de energia dos fornos [24].

3 ARGILAS PARA CERÂMICA VERMELHA

Sachs [22] ressalta que apesar do grande potencial mineral das argilas maranhenses utilizadas para produção de cerâmica vermelha, em geral, os depósitos e as jazidas são mal avaliados e pouco conhecidos. No Maranhão, assim como em várias

regiões do país, ainda existem empresas de pequeno e médio porte, geralmente familiar, que utilizam processos produtivos antigos e ineficientes, que levam à produção de materiais cerâmicos estruturais de baixa qualidade e de pouca competitividade [15], fato evidenciado pelos resultados de Mercury [15] e Correia [20].

Mercury [15] apresentou um diagnóstico da qualidade de blocos cerâmicos (8 furos) de dimensões 19 cm x 14 cm x 19 cm e 9 cm x 19 realizada em olarias situadas nos municípios de São Luís/MA e de Rosário/MA. A amostra analisada foi de 500 blocos cerâmicos: 50 blocos por indústria, selecionados aleatoriamente, em 10 indústrias. Os ensaios realizados foram: resistência à compressão, verificação das características visuais, formas e dimensões, de esquadro e planeza das faces, e avaliação ao desenvolvimento de eflorescências. Os resultados mostraram que 50% das indústrias estudadas não atenderam às exigências das normas da ABNT.

Correia [20] avaliou a qualidade dos blocos cerâmicos de vedação produzidos em indústrias no município de Itapecuru Mirim/MA. Coletou-se aleatoriamente 26 blocos por lote (tijolo de 6 furos) em 5 indústrias da região para a realização dos ensaios, conforme a ABNT NBR 15270-1 [25]. Os ensaios realizados foram: planeza das faces, desvio em relação ao esquadro, espessura dos septos, espessura das paredes externas, resistência à compressão e absorção de água (AA). Apenas neste último ensaio (AA) os requisitos da norma, para todas as amostras, foram atendidos. Logo, evidencia-se a carência do setor cerâmico local por controle tecnológico de seus processos.

Correia [26] estudou as características e propriedades das matérias primas usadas na formulação de massas para fabricação de blocos de vedação em algumas indústrias da cerâmica vermelha do município de Itapecuru Mirim/MA. 5 amostras (A, B, C, D e E) de diferentes indústrias foram caracterizadas. Os resultados da composição mineralógica indicaram a presença dos argilominerais caulinita e montmorilonita e de materiais não plásticos como o quartzo, microclina e albita. Os ensaios tecnológicos mostraram que as matérias-primas apresentam boa qualidade para serem utilizadas no processamento cerâmico em temperatura preferencialmente acima de 1050°C.

Mercury [27] caracterizou argilas provenientes de São Luís (ASL), Rosário (ARO), Pinheiro (AP) e Mirinzal (AM). Os resultados das análises mineralógicas e químicas, permitiu afirmar que as argilas AM e AP são argilas caulínicas misturadas com quartzo e feldspato, enquanto as argilas ARO e ASL são misturas de caulinita, quartzo, feldspato e ilita. Os resultados dos ensaios tecnológicos foram satisfatórios para o potencial da utilização da matéria-prima argilosa na indústria cerâmica local. O autor

destaca que a AM e AP atingiram valores de 30 MPa a 1250 °C para resistência à flexão. Esses valores são compatíveis com os de argilas de referência nacional usadas em louça de cerâmica, pois, segundo o autor, argilas de alta qualidade para aplicações em cerâmica branca não são comuns, e a maioria das jazidas e indústrias está localizada no estado de São Paulo.

Mercury [28] estudou a incorporação de escória de alto forno (EAF) em massa cerâmica estrutural produzida a partir de argilas caulínica de Timon/MA. A adição se deu nas proporções (10, 20 e 30% em peso) e os corpos de prova retangulares (8,0 x 2 x 0,5 cm) conformados por prensagem uniaxial a 20 Mpa foram queimados a 750, 950 e 1050°C. Observa-se que o incremento de EAF promove aumento da retração linear e redução da absorção de água. O autor constata também um aumento progressivo da tensão de ruptura à flexão com o aumento da temperatura atingindo valores de superiores a 10 MPa em todas as proporções.

Prado [29] analisou o efeito da adição de chamote (resíduo de tijolos cerâmicos) em diferentes proporções de substituição da argila (0, 10, 20, 30, 40 e 50%), ambas as matérias-primas foram coletadas no município de Rosário/MA. Duas argilas (A e B) e o chamote foram, após tratamento prévio, caracterizados por Difração de raios X (DRX), Análise química por Florescência de Raios X (FRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Corpos de prova foram confeccionados e queimados nas temperaturas de 850, 950, 1050 e 1150 °C a uma taxa de 5 °C/min A incorporação de chamote foi viável nas temperaturas acima de 1050 °C, pois verificou-se adiminuição da porosidade e absorção de água e, em todas as proporções, os valores de tensão de ruptura à flexão se mantiveram acima do mínimo (4 Mpa).

4 ARGILAS ESPECIAIS

Nesse grupo incluem-se as argilas para cerâmica branca, argilas esmectíticas (bentonitas) e argilas refratárias, com uso industrial diferenciado, quando comparado ao das argilas para cerâmica vermelha [17].

Bandeira [19] relata depósitos de caulim nos municípios de Caxias/MA e Codó/MA, com reservas na ordem de 2,5 Mt. Outras ocorrências foram encontrados em Caxias, compreendendo camadas com espessuras métricas de material siltico-argiloso, em perfis lateríticos maduros, desenvolvidos sobre sedimentos do Grupo Itapecuru [17]. Esse mineral é rico em caulinita e pode ser utilizado em uma grande variedade de

produtos, com destaque para o seu uso na fabricação de papéis comuns e revestidos, cerâmicas e refratários [30].

Amorim e Angelica [31] relatam uma nova ocorrência de palygorskita na região do município de Alcântara/MA. Vale ressaltar que há pouquíssimas ocorrências desta argila no Brasil, com apenas duas minas em produção: Grotão do Angico e Boa Vista, ambas no município de Guadalupe, no Piauí [32].

Rodrigues [33] estudou uma amostra proveniente da bacia de São Luís-Grajaú/MA, e que consistia numa mistura predominantemente de palygorskita e dolomita. Os autores descrevem um método de beneficiamento e uma aplicação da argila como adsorvente de fósforo para utilização na agricultura, já que a dolomita funciona como corretor da acidez de solos, enquanto a palygorskita tem a função de carreador de nutrientes. Os resultados dos ensaios de adsorção comprovaram a eficiência na remoção de fósforo, adsorvendo até 91,5% do fósforo inicialmente presente na solução (considerando uma concentração inicial de 50 ppm de fósforo).

Paz [34] relatam a ocorrência de uma nova argila bentonita encontrada no município de Formosa da Serra Negra, sul do Maranhão, às margens da rodovia MA/006. A argila caracterizada apresentou fase mineral predominantemente montmorillonita. A capacidade de troca catiônica (CTC) aferida foi de 50,5 meq/100g. Os principais usos da bentonita são: agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e d'água; pelletização de minérios de ferro; aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição; descoramento de óleos vegetais, minerais e animais; impermeabilização de bacias[35].

Rezende [36] estudou a ocorrência de argilas esmectitas/bentonitas na bacia do Parnaíba. Esse mineral possui alta capacidade de troca catiônica (61-78 meq/100g) podendo ser empregado na metalurgia do ferro e manganês como aglomerante de areias de moldagem para fundição e na indústria cerâmica. Rezende [26] ressalta que o teor de carbonatos das argilas esmectitas da Formação Codó tem alto potencial de uso como condicionadores/corretivos de solos ácidos e arenosos do cerrado.

Minerais zeolíticos associados a argilas esmectitas são relatadas por Rezende [36] e Figueiredo [37], relacionados aos arenitos da Formação Corda, da bacia sedimentar do Parnaíba, se estendendo desde o estado do Maranhão para o Tocantins. As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, microporosos e cristalinos que são construídos a partir de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 [38].

Estas zeólitas foram alvos de diversos estudos geológicos e de caracterização tecnológica [36, 39-40]. Apresentam origem sedimentar, e por isso, tendem a ser depósitos volumosos e com grande potencial econômico devido aos baixos custos e facilidade de exploração [41]. Os estudos relacionados com as aplicações do mineral zeolítico provenientes desses jazimentos têm mostrado resultados altamente promissores quanto ao seu uso na agricultura [42-43], adsorção de metais pesados e tratamento de efluentes industriais [44-45] e na construção civil [46-48].

5 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ARGILAS MARANHENSES

A classificação de uma argila visando o seu emprego industrial é realizada por meio de diversas e caracterizações tecnológicas. De início, a principal análise demandada é a identificação dos argilominerais constituintes seguida da caracterização química dos óxidos, que auxilia a definir o grupo das argilas e a determinar as percentagens das respectivas impurezas presentes, tais como: o quartzo, feldspato, mica, óxido e hidróxido de ferro, alumínio e a presença de matéria orgânica que constituem informações de grande validade para o processo industrial [22]. A Tabela I compila dados de diversos autores acerca da composição química da matéria-prima argilosa a partir da média e desvio-padrão.

Tabela 1 – Composição química de argilas maranhenses

Autor	Localidade	Composição química (%)									Relação SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Perda ao fogo (%)	Plasticidade (%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅			
[26]	Itapecuru- Mirim/MA	65,17	17,59	5,01	0,10	0,63	1,36	0,47	1,19	<0,10	3,70	8,35	29,99
		70,64	13,35	3,87	0,41	1,24	2,76	0,90	0,79	<0,10	5,29	5,81	32,04
		71,70	13,74	3,28	0,26	0,93	2,79	1,11	0,74	<0,10	5,22	5,28	11,12
		70,13	16,84	3,02	0,10	0,29	0,80	0,14	0,93	<0,10	4,16	7,64	14,06
		66,20	16,84	4,52	0,10	0,76	1,52	0,27	1,14	<0,10	3,93	8,55	31,53
[27]	São Luís/MA	72,10	13,96	3,75	0,05	0,38	3,88	0,59	0,65	<0,10	5,16	4,54	17,29
	Rosário/MA	64,32	19,28	5,27	0,02	0,44	1,27	0,56	1,03	<0,10	3,34	7,71	21,20
	Pinheiro/MA	58,31	23,75	1,80	0,05	0,26	0,12	0,68	1,66	<0,10	2,46	13,15	27,34
[28]	Mirinzal/MA	51,10	29,03	2,85	0,12	0,47	0,26	1,06	2,11	<0,10	1,76	13,00	28,10
	Timon/MA	64,72	11,93	7,90	0,40	0,83	1,86	-	1,83	0,04	5,42	10,20	-
[29]	Rosário/MA	66,43	17,30	6,67	0,11	0,54	1,14	0,21	1,38	0,07	3,84	6,20	-
		66,18	15,89	5,89	0,18	0,99	3,04	0,97	1,07	0,10	4,16	5,65	-
[33]	Alcântara/MA	48,87	14,70	6,53	3,02	5,21	3,84	0,18	0,63	0,19	3,32	16,35	-

[34]	Formosa da Serra Negra/MA	48,13	17,40	14,08	0,27	3,63	1,59	-	1,49	0,05	2,77	13,08	-
[37]	Governador Edson Lobão/MA	59,78	16,19	6,37	9,05	5,67	1,66	0,66	0,89	-	3,69	-	-
[49]	Presidente Dutra/MA	56,87	15,94	7,65	11,04	3,61	2,11	0,52	0,96	-	3,57	-	-
[49]	Presidente Dutra/MA	42,70	13,74	7,18	28,73	3,48	2,36	0,06	-	-	3,11	-	-

SiO₂ é o elemento preponderante na constituição das argilas podendo ser encontrado como grãos de quartzo e, normalmente, representam uma porcentagem que varia entre 45% e 60% [50]. Já o teor Al₂O₃ contribui para o aumento da resistência mecânica, através da transformação em mulita durante a queima em tijolos a base de argila [50] e está associado a presença do argilomineral caulinita [51]. O teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) geralmente não excede os 10% [50] e é responsável pela cor avermelhada a partir de valores acima de 4% [52]. As fases gohetita e hematita têm relação com o óxido de ferro [27]. Paz [34] ressalta que o alto teor de ferro (>14%) encontrado na argila bentonita é uma característica das argilas esmectíticas brasileiras.

A concentração de óxidos alcalinos (K₂O e Na₂O) e de alcalinos terrosos (CaO e MgO) geralmente é baixa nas amostras. No entanto, o alto teor de óxidos alcalinos promove a formação de sistemas eutéticos com baixo ponto de fusão a 990-1050°C [27], logo, denomina-se esses minerais como óxidos fundentes pois atuam diminuindo a temperatura de sinterização do material ao qual é adicionado [53]. O teor de TiO₂ também é reduzido, não excedendo 2% em nenhum dos autores revisados, e o mineral correspondente normalmente detectado por análise de difração de raios X é a anatase [27].

A razão entre as massas de SiO₂/Al₂O₃ variou 3,82±1,04, esse dado é ligeiramente superior aos valores clássicos geralmente encontrados em caulinita pura (1,18) e montmorilonita (2,36) [54]. Tais argilominerais na presença de água desenvolvem propriedades como plasticidade, resistência mecânica à umidade, excelente compactação e tixotropia sendo grande sua variedade de aplicações tecnológicas. Os principais grupos de argilominerais são os da caulinita, ilita, e esmectita ou montmorillonita [55]. A Tabela II compila dados quanto a composição mineralógica de argilas maranhenses.

Tabela 2 – Composição mineralógica de argilas maranhenses

Autor	Localidade	Composição mineralógica
[2]	Grajaú/MA	Quartzo, goetita, hematita
[26]	Itapecuru-Mirim/MA	Quartzo, caulinita, microclina, montmorilonita, albita
[27]	São Luís/MA	Quartzo, caulinita, ortoclásio, ilita, hematita, goetita

	Rosário/MA	Quartzo, caulinita, ortoclásio, albita, ilita, anatase/rutilo, hematita, goetita
	Pinheiro/MA	Quartzo, caulinita, ortoclásio, albita, anatase/rutilo, hematita, goetita
	Mirinzal/MA	Quartzo, caulinita, ortoclásio, albita, anatase/rutilo, hematita, goetita
[28]	Timon/MA	Quartzo, caulinita, ortoclásio, montmorilonita, talco
[29]	Rosário/MA,	Quartzo, caulinita, microclina, albita, ilita
[34]	Formosa da Serra Negra/MA	Montmorilonita, feldspato, caulinita, hematita
[37]	Governador Edson Lobão/MA	Estilbita cálcica, esmectita, quartzo
[49]	Presidente Dutra/MA	Quartzo, calcita, esmectita
[56]	Grajaú/MA	Quartzo, goetita, hematita

A presença de feldspatos assim com as fases albita/ortoclásio estão relacionada à presença de óxido de potássio (K_2O) e a mica/ilita ao óxido de sódio (Na_2O) [13]. A presença de feldspatos, mica/ilita e quartzo provavelmente influencia muito o comportamento de plasticidade das argilas [13]. A caulinita é o principal componente mineral da argila, responsável pela alta resistência mecânica dos produtos cerâmicos [10]. Argilas constituídas por argilominerais como as montmorilonitas ou esmectitas, em geral, possuem propriedades plásticas e coloidais bem como grande variedades em suas propriedades físicas [12]. As zeólitas naturais, como a estilbita [37], raramente são puras e, em geral, estão acompanhadas por outros minerais, metais, quartzo ou outras zeólitas. As aplicações industriais desse mineral surgem da combinação de suas propriedades químicas e físicas, como troca iônica, atividade catalítica, peneira molecular e estabilidade térmica [57].

A Tabela III traz algumas outras propriedades que podem ser de interesse para a indústria. A área superficial específica é uma das propriedades que exercem efeito significativo nas características adsorptivas de argilas e conseqüentemente sobre seu potencial de aplicação [58]. Por conta de seu poder adsorptivo, argilominerais podem ser usadas como peneiras moleculares, suportes para catalisadores [2], agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais minerais [5], remediação ambiental imobilizando metais pesados [7], agentes de filtração, adsorventes de óleos em água ou adsorventes de pesticidas [56], entre outras aplicações. Já a capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade importante nos argilominerais, uma vez que os íons permutáveis influênciam decisiva sobre as propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas. A CTC varia de 80 a 150 meq/100g para esmectitas, de 15 a 30meq/100g em caulinitas e entre 10 e 40meq/100g em ilitas [12].

Tabela 3 - Outras propriedades de argilas maranhenses

Referência	Localidade	Área superficial (BET) (m ² g ⁻¹)	Diâmetro do poro (Å)	Capacidade de troca catiônica (meq/100g)
[2]	Grajaú/MA	83,63	21,84	-
	São Luís/MA	63,18	-	-
[27]	Rosário/MA	64,90	-	-
	Pinheiro/MA	91,81	-	-
	Mirinzal/MA	97,58	-	-
[34]	Formosa da Serra Negra/MA	-	-	50,50
[37]	Governador Edson Lobão/MA, Z1	5,41	-	-
	Governador Edson Lobão/MA, Z2	13,32	-	-
[49]	Presidente Dutra/MA	27,80	15,3	85
[56]	Grajaú/MA	-	13,00	-

6 OUTRAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE ARGILAS MARANHENSES

Gonçalves [2] sintetizou e caracterizou materiais a base de estanho e nióbio suportados em argila estelerita (uma fase zeolítica) coletada em Grajaú/MA. Os óxidos de estanho e nióbio foram sintetizados sobre a superfície da argila pelo método dos precursores poliméricos. Os resultados mostraram que o tratamento com ácidos contribuiu para o aumento da área superficial específica da argila, aumentando de 83,53 m²/g para 155,2 m²/g. No entanto, verificou-se que a deposição do nióbio sobre o argilomineral promoveu uma diminuição significativa de sua área superficial específica (14,68 m²/g). A ativação com ácido nítrico promoveu a lixiviação de alguns metais, aumentando a quantidade relativa de sílica presente na amostra. Por meio das análises de DRX e espectroscopia no infravermelho pode-se identificar a presença do nióbio e estanho na matriz de argila, logo, a autor ressalta que processo de síntese adotado foi eficiente para preparação do catalisador suportado (SnO₂.Nb/argila).

Figueiredo e Silva [5] estudaram o potencial de uma argila coletada na localidade Quebra-Pote, zona rural de São Luís, na clarificação do óleo de babaçu. Após etapas de peneiramento e beneficiamento, as amostras de argila (QP) foram tratadas termicamente a 100, 300 e 500°C por 8 horas, sendo identificadas como QP-100, QP-300 e QP-500. As amostras calcinadas e uma amostra sem tratamento térmico foram submetidas a um processo de mistura com um óleo de babaçu sob temperatura de 100°C e agitação constante a 300 rpm por 35 minutos e posterior análise da cor por um tintômetro. Os padrões recomendados foram atendidos com a calcinação da argila, principalmente a 300°C, demonstrando o potencial adsorvente dessa argila no processo de clarificação do óleo de babaçu bruto.

Sales e Costa [6] propuseram a aplicação de argilas coletadas no município de Itapecuru-Mirim/MA como pigmento na produção de tintas ecológicas minerais para aplicações em pequenas edificações locais. Testou-se algumas alternativas de cola ecológica a partir de farinha de trigo, açúcar, amido de milho, vinagre, água destilada e uma fonte de calor. A exposição dessa solução incorporada com a argila a um campo magnético possibilitou a obtenção dos melhores resultados que foram a diminuição do potencial de oxirredução (o que confere durabilidade à tinta) e o aumento do teor de sólidos totais dissolvidos em misturas (o que confere homogeneidade e melhor desempenho estético). Conclui-se a viabilidade da produção de tinta a partir da argila coletada embora seja ainda preciso encontrar soluções para a substância ligante a ser utilizada juntamente com a mistura água-argila. Além disso, ressalta-se que para encontrar outras variedades de tonalidades da tinta são necessárias diferentes argilas para que as tintas produzidas sejam, de fato, utilizadas em todo o seu potencial [6].

Lira [49] estudou uma argila esmectita natural do município de Presidente Dutra/MA modificada com o sal quaternário de amônio brometo de cetiltrimetilamônio. O objetivo desse tratamento com ácidos foi potencializar a capacidade adsorptiva da argila organofílica avaliando sua capacidade de remoção de óleo de água contaminada em comparação com a argila em seu estado natural. A caracterização foi realizada por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, fluorescência de raios X, termogravimetria e determinação da área superficial pelo método BET. Os resultados mostraram condições adequadas do processo de organofilização, indicando a intercalação de cátions amônio quaternário entre as camadas de argila. Os testes de adsorção mostraram que mesmo a argila natural, ou seja, não tratada, foi relativamente eficaz na remoção do óleo (76,16%), enquanto as taxas de remoção correspondentes de todas as argilas orgânicas testadas ficaram acima de 92%, o que as torna potencialmente aplicáveis na remoção de óleo de águas residuárias.

Silva [56] avaliou a aplicação de uma argila estelerita extraída no município de Grajaú/MA para remediação orgânica de inseticidas organofosforados (OP) em ambientes aquáticos contaminados. Estas foram modificadas com polímero 2,10-bromoioneno em diferentes concentrações para a remediação de efluentes industriais, como pesticidas. Amostras com e sem o agente modificador foram caracterizadas em vários pesticidas OP por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, teste de inchamento de Foster e testes de adsorção. Os resultados de adsorção mostraram que as argilas estudadas apresentam alta capacidade de adsorção para inseticidas OP, indicando

suas características organofílicas e elevado potencial de remediação desses contaminantes orgânicos.

7 CONCLUSÕES

O estado do Maranhão possui inúmeras jazidas de material argiloso e que são principalmente utilizadas para abastecer a indústria cerâmica vermelha local, tais depósitos de argilas se concentram principalmente nos municípios de Timon, Imperatriz e região metropolitana de São Luís. Estas regiões concentram as maiores densidades demográficas e, conseqüentemente, maior demanda por materiais cerâmicos. Alguns resultados evidenciam as carências desse setor e a necessidade de aprimoramento dos processos de produção bem como a qualificação dos recursos humanos, visando a melhoria da qualidade dos produtos cerâmicos que já são fabricados. Além disso, o estado possui jazidas com potencial para exploração de outros produtos como para cerâmica branca (louças sanitárias e de mesa, por exemplo) e para produção de revestimento cerâmicos (azulejo, porcelanatos, grês, entre outros), aplicações ainda inexistentes na literatura. Quanto as argilas especiais, a pesquisa demonstrou a ocorrência de caulins, esmectitas/bentonitas, palygorskitas e zeólitas, cujas aplicações industriais envolvem a agricultura, indústria petrolífera, construção civil, controle de poluição ambiental, indústria de papel, tintas, borracha, entre outros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMA (Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão), bolsa (BM-02349/20), pelo apoio financeiro, e ao PPGEM/IFPI (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Cabral, P. B. M. de Azevedo, G. Cuchierato, and J. F. M. Motta, “Estudo Estratégico da Cadeia Produtiva da Indústria Cerâmica no Estado de São Paulo: Parte I Introdução e a Indústria de Cerâmica Vermelha,” *Cerâmica Ind.*, vol. 24, no. 1, pp. 20–34, 2019, doi: 10.4322/cerind.2019.003.
- [2] C. L. Gonçalves et al., “Síntese e caracterização de catalisadores SnO₂.Nb suportado em argila maranhense,” *Rev. Mater.*, vol. 23, no. 1, 2018, doi: 10.1590/s1517-707620170001.0308.
- [3] M. Maier, N. Beuntner, and K. C. Thienel, “Mineralogical characterization and reactivity test of common clays suitable as supplementary cementitious material,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 202, no. August 2020, p. 105990, 2021, doi: 10.1016/j.clay.2021.105990.
- [4] G. O. Ihekwe, J. N. Shondo, K. I. Orisekeh, G. M. Kalu-Uka, I. C. Nwuzor, and A. P. Onwualu, “Characterization of certain Nigerian clay minerals for water purification and other industrial applications,” *Heliyon*, vol. 6, no. 4, p. e03783, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03783.
- [5] G. P. de Figueredo and J. W. da Silva, “Avaliação da clarificação de óleo de babaçu com argila natural e ativada termicamente,” *Acta Tecnológica*, vol. 9, no. 1, pp. 78–81, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.35818/acta.v9i1.267>.
- [6] F. H. S. Sales and T. O. Costa, “Tintas Ecológicas a Partir De Minerais Encontrados Na Costa Maranhense,” *Holos*, vol. 1, pp. 16–29, 2018, doi: 10.15628/holos.2018.4440.
- [7] W. L. L. da Silva and J. de A. Simoni, “Estudo termodinâmico da adsorção de cobre (II) em montmorilonita organicamente modificada,” *Ceramica*, vol. 64, no. 371, pp. 403–412, 2018, doi: 10.1590/0366-69132018643712395.
- [8] N. I. A. Acevedo, M. C. G. Rocha, L. C. Bertolino, and R. . Magalhães, “Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications,” *Ceramica*, vol. 63, no. 366, pp. 253–262, 2017, doi: 10.1590/0366-69132017633662045.
- [9] B. de L. Novo, F. de A. G. Brasileiro, C. N. Barbato, L. C. Bertolino, and L. Yokoyama, “Technological Evaluation of Cubati/Brazil Montmorillonite / Avaliação Tecnológica Da Montmorillonite De Cubati/Brasil,” *Brazilian J. Dev.*, vol. 7, no. 1, pp. 5203–5222, 2021, doi: 10.34117/bjdv7n1-352.
- [10] G. El Boukili, M. Lechheb, M. Ouakarrouch, A. Dekayir, F. Kifani-Sahban, and A. Khaldoun, “Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clay from Bensmim (Morocco): Suitability for building application,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 280, p. 122300, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122300.
- [11] F. Bergaya and G. Lagaly, “Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 1–18, 2006, doi: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.

- [12] P. de S. Santos, *Ciência e tecnologia das argilas*, 2°. São Paulo: Blucher, 1989.
- [13] R. S. Macedo, R. R. Menezes, G. A. Neves, H. C. Ferreira, U. Federal, and D. C. Grande, “Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha (Study of clays used in red ceramic),” *Cerâmica* 54, vol. 54, no. 332, pp. 411–417, 2008.
- [14] E. técnico de estudos econômicos do nordeste ETENE, “Informe setorial cerâmica vermelha,” ETENE, 2010. https://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/ano4_n21_informe_setorial_ceramica_vermelha.pdf/66eb35dc-dd49-420d-a921-26e9efc320d9 (accessed Apr. 29, 2021).
- [15] J. M. R. Mercury, G. F. G. Freitas, and E. Azevedo, “Estudo das características físicas e mecânicas de blocos cerâmicos produzidos nos municípios de São Luis e Rosário no estado do Maranhão,” in *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2007, pp. 1–12, [Online]. Available: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/51/artigos/51cbc-3-01.pdf.
- [16] I. S. D. C. Mello, J. F. M. Motta, M. S. Bezerra, J. de R. Nesi, and R. Loreti, *Atlas de Matérias-Primas Minerais Cerâmicas do Nordeste Brasileiro*. 2011.
- [17] E. L. Klein and C. S. de Sousa, *Geologia e recursos minerais do estado do Maranhão*. Belém: CPRM, 2012.
- [18] ANM, “Sistema de informações geográficas da mineração/MA,” 2021. <https://geo.anm.gov.br/portal/apps/webappviewer/index.html?id=6a8f5ccc4b6a4c2bba79759aa952d908> (accessed May 01, 2021).
- [19] I. C. N. Bandeira, *Geodiversidade do estado do Maranhão*. Teresina: CPRM, 2013.
- [20] G. S. Correia and J. M. R. Mercury, “Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de blocos de vedação fabricados na região de Itapecuru-mirim/MA,” in *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2011, pp. 946–954, [Online]. Available: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/55/PDF/03-028.pdf.
- [21] IBGE, “IBGE Cidades,” 2021. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ma/panorama> (accessed May 03, 2021).
- [22] L. L. B. Sachs, *Projeto materiais de construção da região metropolitana de São Luís e entorno*. Teresina: CPRM, 2017.
- [23] J. A. P. Ribeiro, “PROGRAMA LEVANTAMENTOS GEOLÓGICOS BÁSICOS DO BRASIL: CAXIAS FOLHA SB.23-X-B,” Brasília, 2001.
- [24] A. C. C. Rocha, A. L. O. Rocha, M. F. da S. Santos, L. B. Lima, A. F. de Melo, and A. C. L. de Sousa, “ORIGINAL / ORIGINAL ARTICLE / ORIGINALE CHARACTERISTICS OF MINERAL EXTRACTION OF CLAY IN THE CITY OF CAXIAS-MA .,” *Rev. Ciências e Saberes*, pp. 297–302, 2016.
- [25] A. B. D. N. T. ABNT, *NBR 15.270-1: Componentes cerâmicos. Parte 1: Blocos*

cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

[26] G. S. Correia, P. A. D., R. S. Angélica, and J. M. R. Mercury, “Caracterização das matérias-primas utilizadas na indústria de cerâmica vermelha em Itapecuru-mirim/MA,” in 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, pp. 1036–1046.

[27] J. R. Mercury, G. S. Correia, N. S. L. S. Vasconcelos, A. A. C. Jr., and R. S. Angélica, “Maranhao, Brazil. Part 1: chemical and mineralogical characterization and technological properties of clays from Sao Luis, Rosario, Pinheiro and Mirinzal,” *Rem...* , vol. 65, no. 4, pp. 513–521, 2012.

[28] J. M. R. Mercury, V. N. F. R. Filho, A. A. Cabral, and R. S. Angélica, “Adição de escória de alto forno na produção de cerâmica vermelha no estado do maranhão,” in Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, 2012, pp. 1–10, [Online]. Available: <http://www.metallum.com.br/20cbecimat/trabalhos-completos-cbecimat.php>.

[29] A. D. Prado, G. S. Correia, R. N. Bedoya, W. L. F. Santos, and J. M. R. Mercury, “Caracterização de massas para cerâmica vermelha com adição de chamota de tijolos de refugo,” in 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, pp. 1026–1035.

[30] A. B. da Luz, A. R. de Campos, E. A. de Carvalho, L. C. Bertolino, and R. B. Scorzelli, “Argila-Caulim,” in Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM, 2005, p. 40.

[31] K. B. Amorim and R. S. Angélica, “Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, Bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão,” *Ceramica*, vol. 57, no. 344, pp. 483–490, 2011, doi: 10.1590/S0366-69132011000400017.

[32] A. B. da Luz and S. L. M. de Almeida, “Argila/atapulgita e sepiolita,” in Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM, 2005, pp. 201–215.

[33] G. M. A. Rodrigues, R. F. Neves, and R. S. Angélica, “Beneficiamento de uma argila tipo palygorskita da bacia de S. Luis-Grajaú, região de Alcântara, MA, e sua utilização como adsorvente de fósforo,” *Ceramica*, vol. 60, no. 353, pp. 117–126, 2014, doi: 10.1590/S0366-69132014000100017.

[34] S. P. A. Paz, R. F. Neves, and R. Neumann, “Ocorrência de uma nova bentonita brasileira nos basaltos intemperizados da formação Mosquito , bacia do Parnaíba , sul do Maranhão (Occurrence of a new brazilian bentonite in the weathered basalts of the,” *Ceramica*, vol. 57, no. 344, pp. 444–452, 2011, doi: <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000400012>.

[35] A. B. da Luz and C. H. de Oliveira, “Argila/Bentonita,” in Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM, 2005, pp. 217–230.

[36] N. das G. de A. da M. Rezende, “Argilas Nobres e Zeólitas na Bacia do Parnaíba,” CPRM - Relatório Final de Projeto. CPRM, Belém, pp. 01–59, 1997, [Online]. Available: <http://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/1563>. Acesso em 22/04/2021.

- [37] Gilvan Pereira de Figueiredo, “Caracterização de argilas do estado do Maranhão visando o seu uso como matéria-prima para aplicações industriais,” in Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, pp. 51–56.
- [38] N. das G. de A. da M. Resende, M. B. de M. Monte, and P. R. P. de Paiva, “Zeolitas Naturais,” in Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações, Rio de Janeiro: CETEM, 2005, pp. 889–915.
- [39] C. E. N. Rabelo, A. R. Cardoso, A. C. R. Nogueira, J. L. Soares, and A. M. Góes, “Genesis of poikilotopic zeolite in aeolianites: An example from the Parnaíba Basin, NE Brazil,” *Sediment. Geol.*, vol. 385, pp. 61–78, 2019, doi: 10.1016/j.sedgeo.2019.03.013.
- [40] N. das G. de A. da M. Rezende and R. Simões Angélica, “Sedimentary zeolites in Brazil Predição de Valores de Sílica Reativa e Alumina Aproveitável em Bauxitas a partir de Análises por Self-Organizing Maps View project Obtaining economic products from agro-industrial waste and cyanobacteria View project,” *Miner. Petrogr Acta*, vol. 42, no. January 1999, pp. 71–82, 1999, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/294746141>.
- [41] R. L. Hay and R. A. Sheppard, “6. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview,” in *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, 2001, pp. 217–234.
- [42] A. C. De Campos Bernardi, P. P. Anchão Oliviera, M. B. De Melo Monte, and F. Souza-Barros, “Brazilian sedimentary zeolite use in agriculture,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 167, pp. 16–21, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.06.051.
- [43] A. C. de C. Bernardi et al., “Produção e qualidade de frutos de tomateiro cultivado em substrato com zeólita,” *Hortic. Bras.*, vol. 25, no. 2, pp. 306–311, 2007, doi: 10.1590/s0102-05362007000200035.
- [44] B. Calvo et al., “Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, pp. 619–627, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.087.
- [45] V. Campos and P. M. Buchler, “Anionic sorption onto modified natural zeolites using chemical activation,” *Environ. Geol.*, vol. 52, no. 6, pp. 1187–1192, 2007, doi: 10.1007/s00254-006-0556-y.
- [46] M. S. Picanço, R. S. Angélica, and M. S. Barata, “Avaliação preliminar do emprego de arenito zeolítico da região nordeste do Brasil como material pozolânico para cimento Portland,” *Ceramica*, vol. 57, no. 344, pp. 467–473, 2011, doi: 10.1590/s0366-69132011000400015.
- [47] M. S. Picanço, R. S. Angélica, and M. S. Barata, “Atividade polânica de arenito zeolítico da região Nordeste do Brasil,” *Rev. Esc. Minas*, vol. 65, no. 2, pp. 161–167, 2012.
- [48] M. D. S. Picanço and R. S. Angélica, “Cimentos Portland aditivados com arenito zeolítico com propriedades pozolânicas Portland cements activated with pozzolanic

zeolitic sandstone,” *Rev. M.*, vol. 19, no. 02, pp. 68–80, 2014.

[49] C. A. Lira, D. S. A. Silva, A. P. Da Costa Filho, E. F. Lucas, and S. A. A. Santana, “Smectite clay modified with quaternary ammonium as oil remover,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, no. 2, pp. 208–216, 2017, doi: 10.5935/0103-5053.20160165.

[50] P. Muñoz, M. P. Morales O., V. Letelier G., and M. A. Mendivil G., “Fired clay bricks made by adding wastes: Assessment of the impact on physical, mechanical and thermal properties,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 125, pp. 241–252, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.024.

[51] S. G. Medeiros, R. P. S. Dutra, J. P. F. Grilo, A. E. Martinelli, C. A. Paskocimas, and D. A. Macedo, “Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio,” *Cerâmica*, vol. 62, no. 363, pp. 266–271, 2016, doi: 10.1590/0366-69132016623631992.

[52] M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, and R. . Magalhães, “Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 96, pp. 91–109, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2014.01.013.

[53] H. C. de M. Lengler, J. Vicenzi, and C. P. Bergmann, “Caracterização Comparativa de Fundentes para Emprego na Indústria Cerâmica,” *Cerâmica Ind.*, vol. 14, no. 4, pp. 14–23, 2009, [Online]. Available: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876573d7f8c9d6e028b476a/pdf/ci-14-4-5876573d7f8c9d6e028b476a.pdf>.

[54] S. Boussen, D. Sghaier, F. Chaabani, B. Jamoussi, and A. Bennour, “Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia: Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 210–221, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.01.027.

[55] L. F. G. Setz and A. C. da Silva, *O processamento cerâmico sem mistério*. São Paulo: Blucher, 2019.

[56] I. C. C. Silva, F. G. S. Silva, M. G. Santos, A. P. Maciel, A. P. C. Filho, and G. S. Nunes, “Use of organophilic clays for the remediation of organophosphate pesticides in aquatic agroecosystems,” *Brazilian J. Anal. Chem.*, vol. 4, no. 13, pp. 24–29, 2016.

[57] C. J. Rhodes, “Properties and applications of zeolites,” *Sci. Prog.*, vol. 93, no. 3, pp. 223–284, 2010, doi: 10.3184/003685010X12800828155007.

[58] N. I. A. Acevedo, M. C. G. Rocha, and L. C. Bertolino, “Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo / Determination of specific surface area and porosity of two clays originated from Taubaté- Basin – São Paulo,” *Brazilian Appl. Sci. Rev.*, vol. 5, no. 1, pp. 39–57, 2021, doi: 10.34115/basrv5n1-004.