

Obtenção de mulita partindo de resíduo de caulim através de tratamento térmico em forno convencional

Obtaining mullite from kaolin waste through thermal treatment in conventional oven

Obtención de mulita a partir de residuos de caolín mediante tratamiento térmico en horno convencional

Recebido: 15/09/2021 | Revisado: 19/09/2021 | Aceito: 20/09/2021 | Publicado: 21/09/2021

Adriano Lima da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3841-2839>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: adrianolimadasilva@hotmail.com

Alexsandra Cristina Chaves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1933-1195>

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Brasil

E-mail: alexsandra.chaves@ifpb.edu.br

Gelmires de Araújo Neves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2900-1600>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: gelmiresneves@gmail.com

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8585-0009>

Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

E-mail: ana.figueiredo@professor.ufcg.edu.br

Deoclecio Ferreira de Brito

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7290-7849>

Universidade Estadual da Paraíba, Brasil

E-mail: deocleciofb@servidor.uepb.edu.br

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de formação de mulita por meio de tratamento térmico aplicado em resíduo de caulim, em que foi investigada a influência da temperatura na formação desta fase. As amostras de resíduo de caulim e caulim comercial foram calcinadas a 1100 e 1200°C, com taxas de aquecimento de 2 e 30°C/min, para fins de comparação na obtenção da fase mulita, em forno convencional. Posteriormente, as amostras de partida e as tratadas termicamente foram caracterizadas por DRX, FTIR, MEV, EDX, TG/DTA, e quantificadas pelo método de Rietveld. Os resultados indicaram que as matérias primas são caulins de estruturas semelhantes, contendo como argilomineral predominante a caulinita, seguida de quartzo. Os eventos térmicos obtidos por TG/DTA evidenciaram nucleação de mulita em aproximadamente 903°C. O tratamento térmico aplicado favoreceu a formação das fases cristalinas: mulita (32 - 57%), seguida de quartzo (28 - 63%), uma componente amorfa rica em sílica (11 - 18% de fase vítrea) e, como fase minoritária, cristobalita (0,27 - 17%). As morfologias das amostras são de micro agulhas, com tamanhos e distribuição heterogêneas. O rejeito de caulim, comparado com o caulim comercial, apresentou potencial promissor como matéria prima para a obtenção da fase mulita. Esse contexto acarreta em ganhos econômicos e ambientais para a indústria cerâmica, uma vez que pode vir a substituir o caulim comercial na composição de massa para cerâmica branca, bem como reduzir a temperatura de sinterização devido à presença de fundentes como quartzo e feldspato.

Palavras-chave: Caulim, Reuso, Refinamento Rietveld, Sustentabilidade.

Abstract

This work aimed to evaluate the capacity of mullite formation through heat treatment applied to kaolin residue, in which the influence of temperature on the formation of this phase was investigated. Kaolin and commercial kaolin residue samples were calcined at 1100 and 1200°C with heating rates of 2 and 30°C/min, for comparison purposes in obtaining the mullite phase, in conventional oven. Subsequently, the starting samples and the phases obtained were characterized by DRX, FTIR, SEM, EDX, TG/DTA and quantified by the Rietveld method. Results indicated that the raw materials are kaolin with similar structures, containing kaolinite as predominant clay mineral, followed by quartz. Thermal events obtained by TG/DTA evidenced mullite nucleation at approximately 903°C. The thermal treatment applied favored formation of crystalline phases: mullite (32 - 57%), followed by quartz (28 - 63%), an amorphous component rich in silica (11 - 18% of vitreous phase), and, as a minor phase, cristobalite (0.27 - 17%). The morphologies of samples are micro needles, with heterogeneous sizes and distribution. Kaolin tailings, compared to

commercial kaolin, showed promising potential as a raw material for obtaining the mullite phase. Such a context entails economic and environmental gains for ceramic industry, since it can replace commercial kaolin in the composition of mass for white ceramics, as well as reducing sintering temperature due to the presence of fluxes such as quartz and feldspar.

Keywords: Kaolin, Reuse, Rietveld Refinement, Sustainability.

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo evaluar la capacidad de formación de mullita mediante tratamiento térmico aplicado al residuo de caolín, en el que se investigó la influencia de la temperatura en la formación de esta fase. Las muestras de caolín y residuo de caolín comercial se calcinaron a 1100 y 1200 ° C, con velocidades de calentamiento de 2 y 30 ° C / min, con fines comparativos en la obtención de la fase de mullita, en un horno convencional. Posteriormente, las muestras de partida y tratadas térmicamente se caracterizaron mediante DRX, FTIR, SEM, EDX, TG / DTA y se cuantificaron mediante el método de Rietveld. Los resultados indicaron que las materias primas son caolín con estructuras similares, que contienen caolinita como el mineral arcilloso predominante, seguido del cuarzo. Los eventos térmicos obtenidos por TG / DTA evidenciaron nucleación de mullita a aproximadamente 903 ° C. El tratamiento térmico aplicado favoreció la formación de fases cristalinas: mullita (32 - 57%), seguida del cuarzo (28 - 63%), componente amorfo rico en sílice (11 - 18% de fase vítrea) y, como fase menor, cristobalita (0,27 - 17%). Las morfologías de las muestras son microagujas, con tamaños y distribución heterogéneos. Los relaves de caolín, en comparación con el caolín comercial, mostraron un potencial prometedor como materia prima para obtener la fase de mullita. Este contexto conlleva ganancias económicas y ambientales para la industria cerámica, ya que puede reemplazar al caolín comercial en la composición de la masa cerámica blanca, así como reducir la temperatura de sinterización debido a la presencia de fundentes como el cuarzo y el feldespato.

Palabras clave: Caolín; Reutilización; Refinamiento de Rietveld; Sostenibilidad.

1. Introdução

O Brasil se destaca mundialmente na produção de caulim. O estado do Pará é uma das regiões mais privilegiadas do planeta em termos de exploração de recursos minerais, segundo Barata et al., (2012), sendo reconhecida como uma das mais importantes províncias minerais do território nacional devido às suas peculiaridades e diversidades de substâncias minerais (Silva et al., 2018), de forma que, ao longo dos anos, vem sendo estudada, pesquisada e explorada.

Caulim é uma rocha predominantemente constituída por caulinita e acessórios. Assim, a composição dos caulins puros, tanto residual como sedimentar, está usualmente próxima à da caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), cuja composição corresponde, em bases teóricas, a 46,5% de SiO_2 ; 39,5% de Al_2O_3 e 14% de H_2O (Souza Santos, 1989).

A caulinita se constitui em um argilomineral de estrutura simples, do tipo 1:1, formada pela intercalação regular de folhas tetraédricas e octaédricas. A ausência de cátions dispostos entre as folhas tetraédricas e octaédricas confere aos cristais de caulinita uma estrutura coesa. Em regra geral, os cristais de caulinita apresentam-se na forma de plaquetas hexagonais ou reduzidas a simples losangos. As dimensões das partículas variam entre 0,04 e 10 μm de diâmetro e entre 100 e 2000 μm de espessura. A capacidade de troca catiônica é baixa, usualmente entre 1 e 10 meq/100g. Esse valor sugere que os íons trocáveis estão exclusivamente na superfície da aresta (Olphen, 1963).

Os caulins são usados extensivamente na fabricação de cerâmicas brancas, predominantemente nas chamadas porcelanas. Quando usado na preparação do corpo cerâmico, tem a função de aumentar a refratariedade, sobretudo para aumentar a intensidade da cor branca; podendo, ainda, conferir plasticidade à massa cerâmica. A pureza elevada faz os caulins queimarem na cor branca. Entretanto, pequenas quantidades de ferro resultam em cor fracamente escura após a queima. Uma composição típica de uma mistura para a produção de porcelana possui: 40% de caulim, 30% de feldspato; 29% de flint e 10% de argila plástica. Uma vez que os caulins são refratários, a adição de feldspato funciona como fluxante (Luz; Damasceno, 1993).

Como bem nos asseguram Barata et al., (2012), pode-se dizer que no processo de beneficiamento do caulim são gerados vários tipos de resíduos, provenientes principalmente das etapas de centrifugação, separação magnética,

branqueamento químico e filtragem. Estes são constituídos basicamente por caulinita de baixa granulometria. Neste contexto, fica claro que é necessário um destino tecnológico que agregue valor ao rejeito em questão. O mais preocupante, contudo, é constatar que, no estado do Pará, as quantidades de resíduo caulínico processado depositadas sejam superiores a 10 milhões de toneladas. Neste sentido a grande quantidade de resíduos de caulim se configura como um problema tanto de ordem financeira quanto ambiental, originando a necessidade de tecnologias ou aplicações viáveis para os mesmos.

Diversos estudos científicos têm sido direcionados para a inserção de resíduos de caulim a massas cerâmicas para as mais diversas aplicações; sobretudo para obtenção da fase cristalina mulita para posterior aplicação na cerâmica branca e refratária. O aproveitamento deste resíduo possibilita fazer uso de suas potencialidades e tal procedimento torna-se uma atividade complementar, contribuindo para a diversificação e diminuição dos custos dos produtos finais, além de resultar em novas matérias-primas para diversas aplicações industriais (Sousa et al., 2020; Almeida, E. P. et al., 2021; Oliveira et al., 2021; Uruena et al., 2021).

No universo das aplicações das cerâmicas avançadas e, também, de materiais refratários, um composto tem despertado o interesse da comunidade científica e tecnológica nos últimos anos: a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); esta é a única fase cerâmica cristalina termodinamicamente estável do sistema binário $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ sob pressão de 1 atm e elevada temperatura (Sadik et al., 2014).

As principais propriedades de compostos mulíticos são a alta refratariedade, baixos coeficientes de expansão e condutividade térmicas, boa estabilidade química mesmo a elevadas temperaturas, resistência ao choque térmico, baixa constante dielétrica, excelente resistência a corrosão, alta resistência a fluência, resistência mecânica estável a temperaturas relativamente altas, além de ser quimicamente inerte (Cheraitia et al., 2021; Romero et al., 2021; Silva et al., 2021).

A mulita pode ser obtida a partir de diferentes processos químicos, tais como sol-gel (Ilić et al., 2020; Jana; Ray, 2020), hidrólise (Huang et al., 1997), coprecipitação (Fernandes; Salomão, 2018), hidrotermal (Li et al., 2018), moagem (Sahraoui et al., 2016), microondas (Santana et al., 2014), entre outros; podendo ser obtida em temperaturas próximas à 1000°C . As principais desvantagens desses processos são o alto custo dos reagentes, procedimentos complexos e baixo volume de produção. Portanto, pode-se dizer que o método de tratamento térmico em forno convencional, o qual é pouco explorado na literatura consultada (Martelli et al., 2021), visando obter a fase cristalina mulita, pode ser eficiente, simples e economicamente viável quando comparado aos demais métodos citados.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de formação de mulita a partir da utilização de resíduo de caulim, por meio de tratamento térmico em forno convencional; caracterizar e quantificar por meio de DRX (utilizando o método de Rietveld), FTIR, MEV, EDX, TG/DTA as matérias-primas e a fase mulita obtida.

2. Metodologia

Materiais

Para realização do presente trabalho foram utilizados os seguintes materiais: caulim comercial, fornecido pela empresa Rocha Minérios, localizada no município de Juazeirinho, PB; resíduo de caulim proveniente do descarte após beneficiamento, cedido pela empresa CADAM S/A estado do Pará, todos em malha ABNT nº 200 (0,074mm).

Beneficiamento das matérias primas

O Resíduo de caulim foi colhido in natura, na forma de uma “lama”; em seguida, seco em estufa a 110°C durante 24h. Posteriormente, foi submetido à moagem em moinhos de martelo e galga com objetivo de transformá-lo em pó e diminuir sua granulometria. Após moagem, o resíduo foi passado em peneira ABNT 200 mesh (0,074 mm) para posteriores ensaios de

caracterização. O caulim comercial foi peneirado em peneira ABNT 200 mesh (0,074 mm), para servir de parâmetro de comparação.

Caracterização e estudo do caulim comercial e do resíduo de caulim

A caracterização das amostras foi realizada por análise granulométrica por espalhamento laser (Cilas 1064 L/D), análise química por fluorescência de raios-X (Shimadzu EDX 720), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) (sistema de análise térmica simultânea Shimadzu TA 60H), com taxa de aquecimento 12,5°C/min. sob atmosfera de ar (temperatura máxima 1000°C e padrão na DTA sendo óxido de alumínio calcinado), difração de raios-X utilizando um difratômetro de raios-X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160 e velocidade do goniômetro de 2°C/min. e passo 0,016°, na faixa de $2\theta = 5$ a 70°. Para a determinação das fases presentes foi utilizado o software DIFFRAC.EVA. com o banco de dados (PDF 2019). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o software DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da Equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1974), utilizando o software DIFFRAC.EVA.

Utilizando os dados de difração de raios-X, foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), utilizando o programa DIFFRAC.TOPAS, sendo possível determinar a quantidade de cada fase presente nas amostras argilosas.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada, para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita, previamente, da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado pela Equação 1:

$$S_y = \sum W_i (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (1)$$

Onde I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e $W_i = 1/I_{obs}$.

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 200 cm^{-1} , porém consta nos resultados a ampliação de 4000 a 500 cm^{-1} e 1400 a 500 cm^{-1} para melhor desenvolvimento da discussão. Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual o pó foi diretamente depositado em um porta amostra de alumínio, previamente polido com alumina e recoberto com uma película de ouro que atua como meio condutor. A amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Tescan, modelo Vega3.

Tratamento térmico do caulim comercial e do resíduo de caulim

Para a obtenção da fase mulita, partindo do caulim comercial e do resíduo de caulim, foi utilizado tratamento térmico. A queima dos pós foi realizada em forno EDG 300, nas temperaturas de 1100°C e 1200°C e taxas de aquecimento de 20°C/min. e 300°C/min. com permanência de 60min, com o objetivo de avaliar a influência da temperatura de calcinação e da rampa de aquecimento na obtenção da fase mulita.

Após o tratamento térmico, as amostras calcinadas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a quantificação das fases foi realizada pelo método de Rietveld.

Os ensaios de caracterização morfológica foram realizados no LAMMEA (Laboratório Multidisciplinar de Materiais

e Estruturas Ativas), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFCG (Universidade Federal de Campina Grande); as análises microestruturais foram desenvolvidas no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) e Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac), ambos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG.

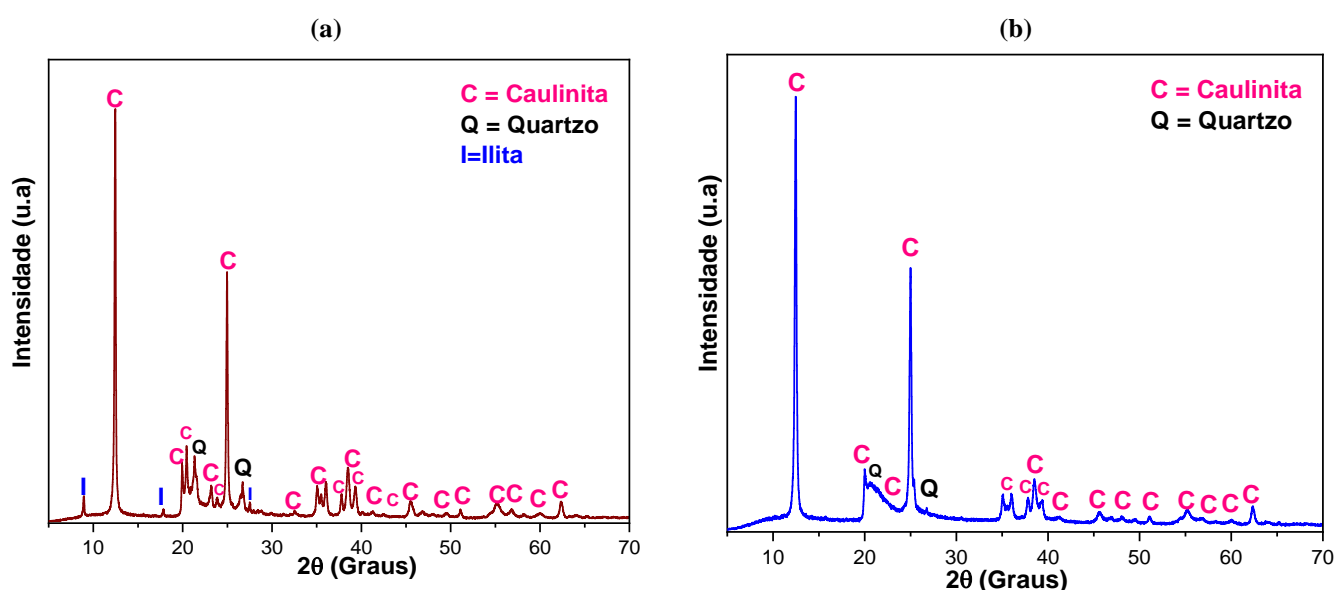
3. Resultados e Discussão

Caracterização das Matérias-Primas

Difração de Raios-X

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X das matérias primas argilosas (a) caulim comercial e (b) resíduo de caulim.

Figura 1 — Difração de raios X das matérias-primas: (a) caulim comercial e (b) resíduo de caulim.



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se na Figura 1 (a) que a amostra caulim comercial apresenta as seguintes fases mineralógicas: caulinita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$), triclínica identificada pela ficha padrão PDF (2019) 01-078-2110, quartzo (SiO_2), hexagonal indexada pela ficha padrão PDF (2019) 00-046-1045; seguida de picos característicos de ilita ($Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$), monoclínica indexada com a ficha padrão PDF (2019) 00-002-0056. A cristalinidade e o tamanho de cristalito verificados foram de 69% e 56nm, respectivamente, para a amostra de caulim comercial. Os resultados alcançados nesse trabalho são similares aos reportados pela literatura em relação às estruturas analisadas por DRX para caulins (Abubakar et al., 2020).

Na Figura 1 (b), observa-se a presença de picos bem definidos e de alta cristalinidade relativos à caulinita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) triclínica e quartzo (SiO_2) hexagonal, ambas identificadas pelas fichas PDF (2019) 01-078-2110 e PDF (2019) 00-046-1045, respectivamente. A cristalinidade relativa e o tamanho de cristalito foram de 63% e 42nm, respectivamente, para a amostra de resíduo de caulim. A inferioridade sutil verificada nos parâmetros estruturais é aceitável, uma vez que está sendo analisado um rejeito do processo de beneficiamento do caulim. Resultados similares são reportados na literatura quando da composição mineralógica de resíduos de caulim (Boonphayak et al., 2021), confirmando que as amostras em estudo são do tipo caulins.

A presença do argilomineral caulinita em maior quantidade, observada na amostra de resíduo de caulim, sugere um favorecimento na formação de fase mulítica a partir desse material, pois, segundo Yang et al. (2011), a mulita primária de

composição não estequiométrica $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{SiO}_2$, designada como 2:1, rica em Al_2O_3 , é formada a partir da caulinita dissociada a $<980^\circ\text{C}$.

Composição química por Fluorescência de raios X

Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais dos óxidos dos elementos químicos presentes nas matérias-primas.

Tabela 1 — Composição química das matérias-primas: Caulim comercial e resíduo de caulim.

Amostra	Óxidos Presentes (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	BaO	CuO	TiO ₂	Outros
Caulim comercial	53,19	45,04	0,46	1,14	0,08	ND	ND	0,09
Resíduo de caulim	51,61	44,57	1,94	ND	0,35	0,01	1,35	0,17

ND – Não Determinado. Fonte: Dados da pesquisa.

Os resultados da análise química, conforme Tabela 1, indicam que o resíduo de caulim apresenta um percentual de sílica (51,61%) e de alumina em torno de (44,57%). As concentrações de ferro (1,94%) e outros óxidos, tais como BaO (0,35%), TiO (1,35%) e CuO (0,01%), somam menos de 5% do total do resíduo. A composição conjunta de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ precisa somar um valor mínimo de 50%. É percebido ainda que o percentual de Fe₂O₃ presente no resíduo caracterizado é inferior a 5%, sendo esperada a coloração branca em sua calcinação (Lira et al., 2017).

Observa-se que o teor de SiO₂ na amostra de caulim comercial foi de 53,19%, estando este valor entre os encontrados por Souza Santos (1989), para os caulins brasileiros e de acordo com a faixa esperada quando comparada com a literatura (Xu et al., 2015; Buriti et al., 2019).

Com relação ao teor de Al₂O₃, observa-se que a amostra de caulim comercial apresentou 45,04%. Todavia, a provável causa para a porcentagem verificada para ambas as amostras se deva a elevada quantidade do argilomineral caulinita, conforme análise de DRX (Figura 1), favorecendo a proporção de alumina/sílica, que foi de 0,84.

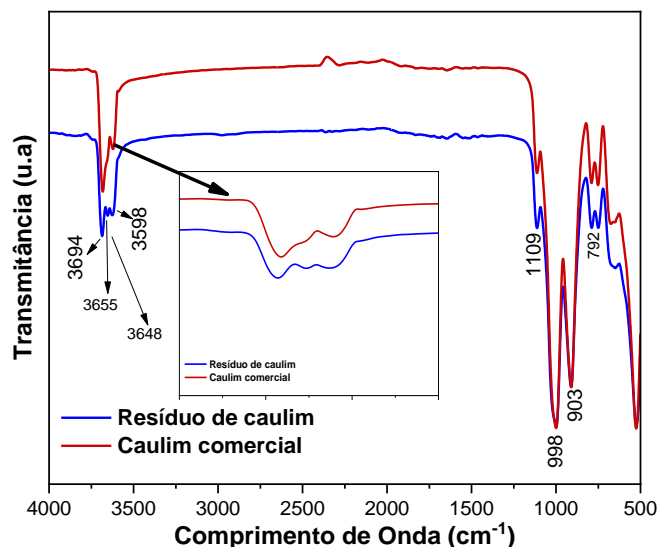
A proporção alumina/sílica é um parâmetro significativo para o processo de obtenção da mulita e cujos resultados estão de acordo com os obtidos no trabalho realizado por Sahraoui et al. (2016). Ainda, segundo Souza Santos (1989), o caulim apresenta composição química teórica de 46,54% de SiO₂ e 39,50% de Al₂O₃, podendo ser observadas pequenas variações em sua composição, afirmação que comprova que as amostras estudadas possuem composição química típica de caulim.

Pode-se observar que a amostra de caulim comercial apresentou um teor de K₂O, sendo este um óxido também significativo para o processo de síntese, pois irá favorecer o processo de difusão devido à formação da fase líquida, podendo provocar o surgimento de novas fases como a cordierita (Valášková et al., 2019). Outro fato passível de observação é que os percentuais de SiO₂ e Al₂O₃ presentes no resíduo de caulim obtidos nesse trabalho são superiores aos reportados na literatura consultada, quando caracterizam resíduos de caulim de reservas distintas (Spínola et al., 2019; Almeida, E. P. et al., 2021; Martelli et al., 2021), o que pode favorecer a formação de mulita.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 4000-500 cm⁻¹, para as matérias-primas argilosas.

Figura 2 — Espectro na região do infravermelho para os as amostras argilosas de caulim comercial e resíduo de caulim.



Fonte: Dados da pesquisa.

As principais absorções nos espectros FTIR das amostras de caulim e resíduo de caulim são mostradas na Figura 2. Os espectros de infravermelho são semelhantes, apresentando bandas de absorção na mesma faixa de comprimento de onda.

As vibrações de alongamento OH consistem em duas bandas bem definidas em ~ 3694 e 3598 cm^{-1} , entre dois picos mais fracos em ~ 3655 e 3648 cm^{-1} . Comparando-se com a literatura, este espectro é típico de caulinita, a qual apresenta bandas em ~ 3693 , 3668 , 3652 e 3620 cm^{-1} (Van Der Marel; Krohmer, 1969; Sahraoui et al., 2016; Rekik et al., 2017).

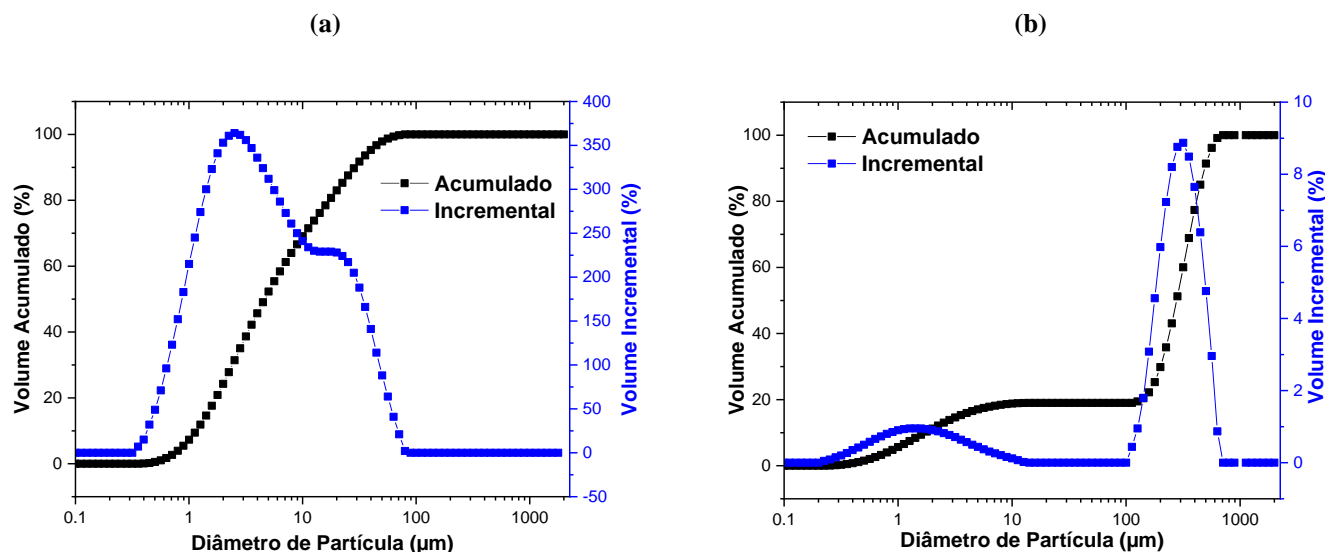
As bandas em ~ 998 e 903 cm^{-1} correspondem a superfície e curvatura interna das vibrações Al-OH-Al e aquelas bandas em $\sim 1109\text{ cm}^{-1}$ para alongamento de Si-O (Farmer, 1998).

A banda em $\sim 792\text{ cm}^{-1}$ está, provavelmente, associada ao quartzo, que foi identificado no presente trabalho como uma impureza, conforme análise DRX (Figura 1). Comportamento semelhante foi verificado na literatura (Worasith et al., 2011). O comportamento estrutural discutido para as amostras em estudo está em consonância com a literatura reportada, confirmando, através de dados de DRX e infravermelho, que as amostras em estudo são argilas do tipo cauliníticas (Worasith et al., 2011; Sahraoui et al., 2016).

Análise granulométrica por difração de laser

Na Figura 3 e na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises granulométricas por difração a laser das amostras em estudo, após terem sido passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e dispersas em água. Além disso, na Tabela 2 constam os valores do diâmetro médio das partículas, o diâmetro 10%, 50% e 90%.

Figura 3 — Distribuição granulométrica das argilas: Caulim (a) e resíduo de caulim (b).



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 2 — Frações granulométricas por tamanho de partículas das amostras de caulim comercial e resíduo de caulim.

Amostra	D10 (%)	D50 (%)	D90 (%)	Diâmetro médio (μm)
Caulim	1,15	4,62	28,70	10,32
Resíduo de Caulim	1,71	277,78	488,57	270,00

Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando a Figura 3 (a) e a Tabela 2, verifica-se que a amostra de caulim comercial apresenta uma curva de distribuição de partículas polimodal com uma larga faixa de distribuição para os tamanhos de partículas, na qual é possível observar uma concentração de partículas entre $\sim 0,3$ e $100\mu\text{m}$, sendo obtido um diâmetro médio de partículas de $10,32\mu\text{m}$. Os valores acumulados (curva em preto no gráfico) ilustram um acúmulo de tamanho de partículas de $1,15\mu\text{m}$ até 10%, de $4,62\mu\text{m}$ até 50% e $28,70\mu\text{m}$ até 90%. Comparando os resultados de distribuição de tamanho de partículas com as distribuições encontradas por Almeida, E. et al. (2021), Cheraitia et al. (2021) e Buriti et al. (2019), quando da caracterização de caulins, e observando sua similaridade, pode-se comprovar que se trata de amostra de caulim.

Analisando a Figura 3 (b) e a Tabela 2, verifica-se que a amostra de resíduo de caulim apresentou valores de diâmetros a 10, 50 e 90% de $1,71\mu\text{m}$; $277,78\mu\text{m}$ e $488,57\mu\text{m}$, respectivamente, com diâmetro médio de partículas de $270\mu\text{m}$ e curva de distribuição granulométrica do tipo polimodal, apresentando duas regiões bem definidas de concentração de tamanhos de partículas: $\sim 03-11\mu\text{m}$ e ~ 100 e $900\mu\text{m}$, com faixa estreita de tamanhos de partículas, respectivamente. O comportamento granulométrico observado neste trabalho está de acordo com o esperado em se tratando de um rejeito de caulim, conforme a literatura (Medeiros et al., 2020).

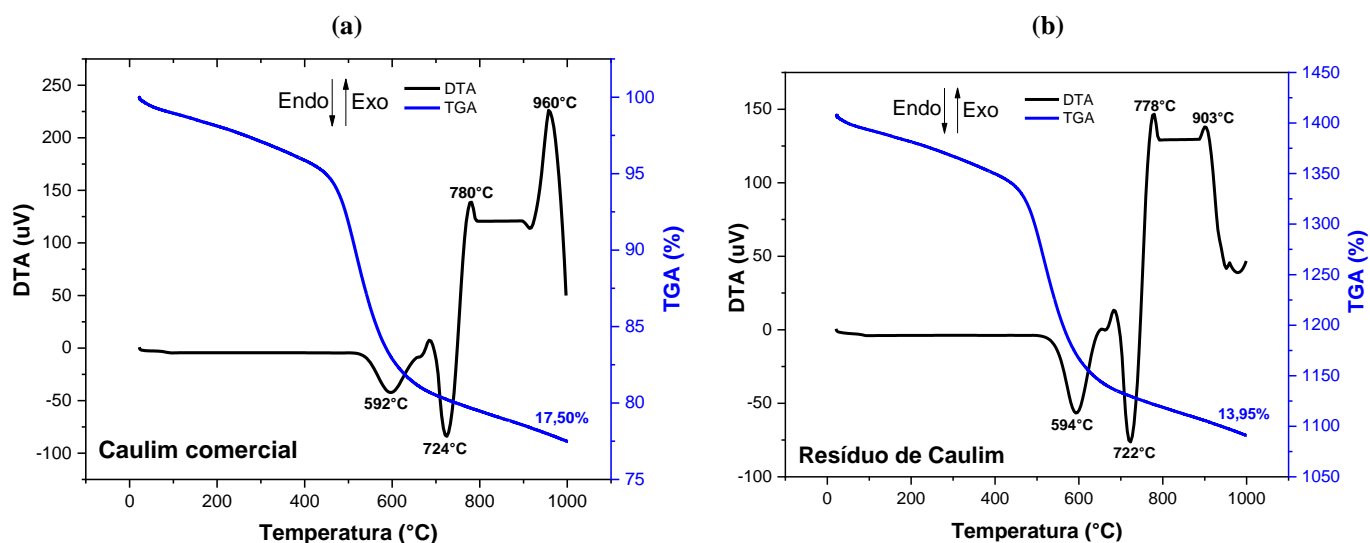
Conforme sugerem os dados discutidos, a granulometria verificada é um fator diferencial entre os materiais estudados. O resíduo de caulim apresenta um particulado grosseiro quando comparado ao caulim comercial, que tem sua aplicação consolidada em recobrimento de papel; porém, a granulometria do resíduo é inadequada para a produção de papel,

tornando esse material aplicável em outros processos como matéria prima, uma das diversas aplicações sendo como matéria prima para a produção de refratários sílico-aluminosos, como os multícticos (Martelli et al., 2021).

Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA)

Na Figura 4 estão apresentadas, simultaneamente, as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) das amostras analisadas.

Figura 4 — Curvas de análises térmicas diferenciais (DTA) e termogravimétricas (TGA) das amostras: (a) caulim comercial e (b) resíduo de caulim.



Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando a curva de DTA do caulim — Figura 4 (a) — foram observadas as seguintes transformações térmicas: dois picos endotérmicos com máximos em $\sim 592^{\circ}\text{C}$ e $\sim 724^{\circ}\text{C}$, caracterizando as hidroxilas da folha octaédrica; na região entre $\sim 780^{\circ}\text{C}$ e $\sim 960^{\circ}\text{C}$ picos exotérmicos foram caracterizados por um rearranjo estrutural nas argilas, característico da nucleação de mulita (Silva et al., 2021).

No que diz respeito à curva de DTA do resíduo de caulim — Figura 4 (b) — foram observadas notórias similaridades com a amostra de caulim comercial no concernente ao comportamento térmico da análise diferencial (DTA), podendo ser observadas as seguintes transformações térmicas: picos endotérmicos com máximo em $\sim 594^{\circ}\text{C}$ e $\sim 722^{\circ}\text{C}$, característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica; e picos exotérmicos com máximo em $\sim 778^{\circ}\text{C}$ e $\sim 903^{\circ}\text{C}$, característico da nucleação da mulita.

Analisando as curvas de TG das argilas caulim e resíduo de caulim, observa-se que a perda total de massa em cada amostra foi de 17,50% e 13,95%, respectivamente, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica e de hidroxila.

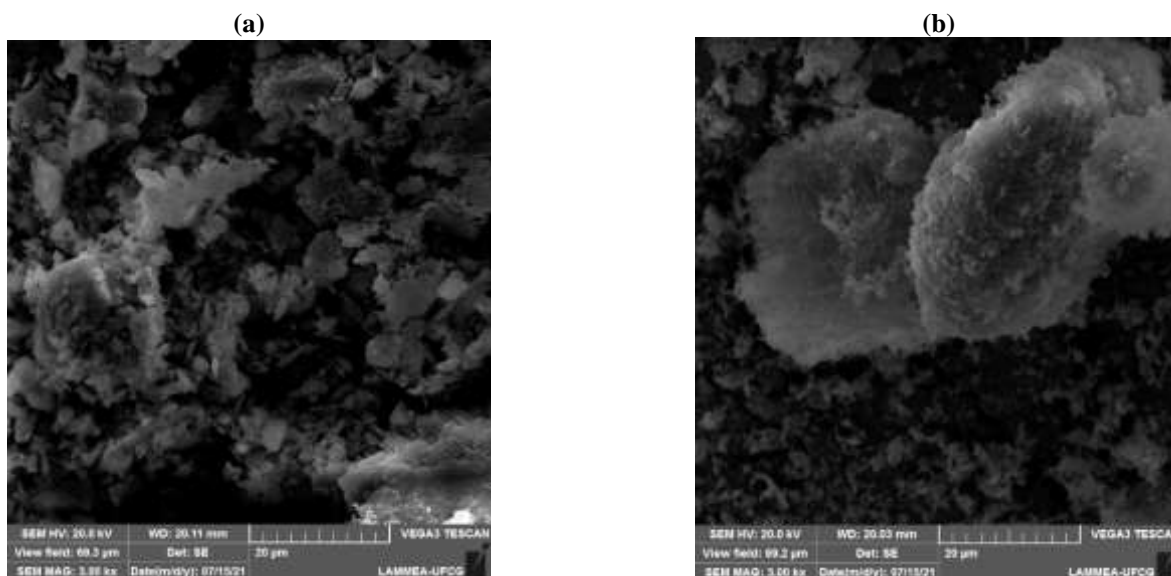
Outro ponto a ser observado é o intenso pico característico da presença de hidroxilas da folha octaédrica nas amostras analisadas, que são argilas; este comportamento térmico é alterado pela presença da caulinita, que apresenta a transformação para metacaulinita na faixa de 500 a 600°C , proveniente da desidroxilação; o que corrobora os resultados dos difratogramas de raios-X (Figura 1), os quais apresentaram teores elevados de caulinita.

Fazendo uma comparação dos resultados obtidos por análises térmicas com trabalhos disponíveis na literatura, nota-se que as amostras estudadas neste trabalho não apresentaram mudanças significativas, evidenciando que as amostras em estudo apresentaram comportamentos térmicos similares aos estudos feitos por Xu et al. (2015) para a amostra de caulim.

Caracterização por MEV

Na Figura 5 estão apresentadas as micrografias das amostras obtidas por MEV para as matérias primas: (a) caulim comercial e (b) resíduo de caulim.

Figura 5 — Micrografias (3000X) para as matérias primas argilosas: (a) caulim comercial (b) resíduo de caulim.



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 5(a) apresenta as imagens de MEV para o caulim comercial. Observa-se predominantemente caulim com formas irregulares com uma sugestão de micro placas empilhadas com uma larga faixa para os tamanhos de aglomerados, conforme revelou a análise de distribuição granulométrica (Figura 3).

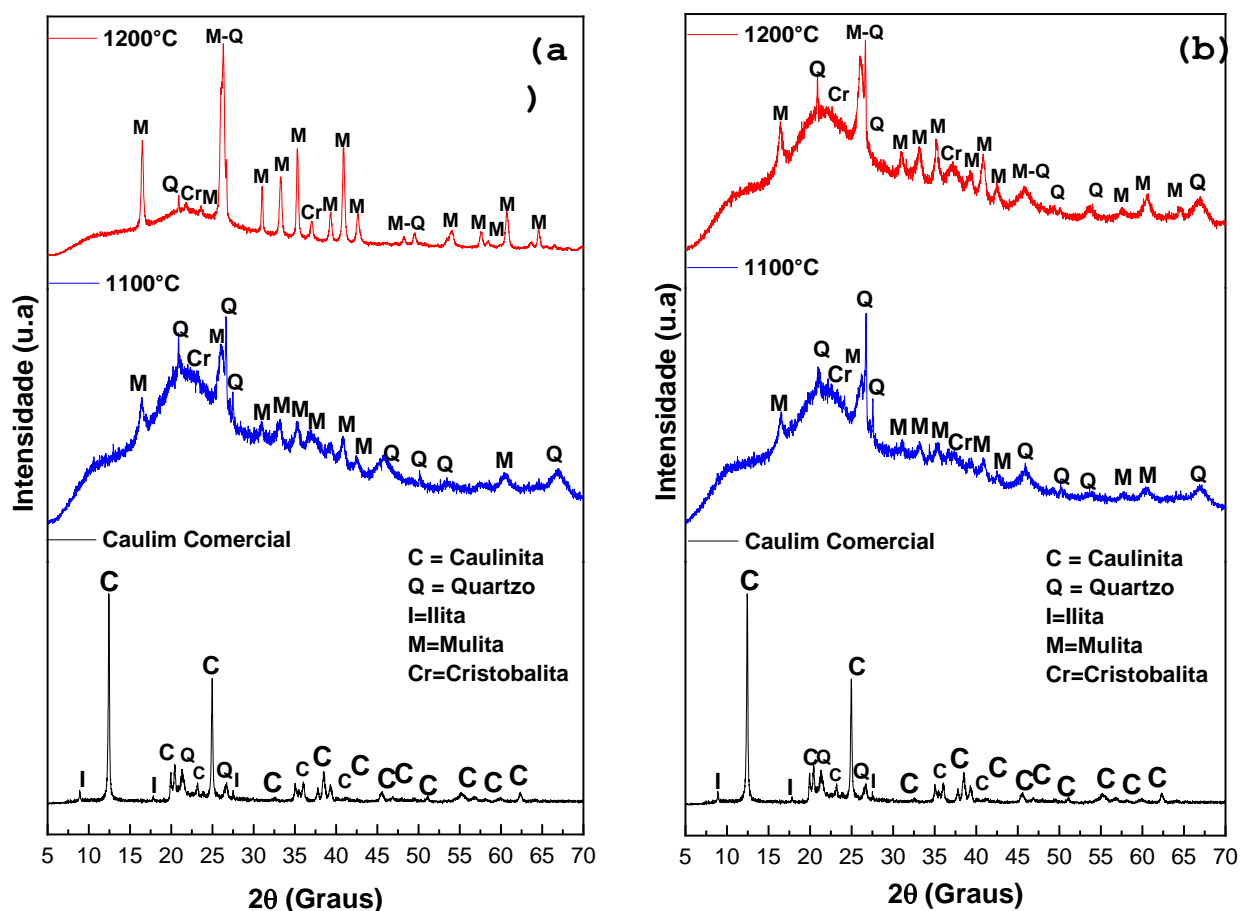
Na Figura 5(b) observou-se que o resíduo é constituído em maior parte por partículas aglomeradas com empilhamento do tipo livreto, com cristais de morfologia pseudo-hexagonal, característicos da caulinita (Souza Santos, 1989), confirmando a análise de distribuição granulométrica (Figura 3), a qual evidenciou uma distribuição de partículas heterogênea. As morfologias evidenciadas no presente trabalho estão de acordo com os estudos de Sousa et al. (2020), quando o mesmo caracterizou por MEV resíduos advindos do beneficiamento de caulim.

Caracterização após o tratamento térmico para obtenção da fase mulita

Difração de raios-X

A Figura 6 apresenta os difratogramas da evolução mineralógica das amostras após tratamento térmico para o caulim comercial.

Figura 6 — Difração de raios-X para o caulim comercial antes e após tratamento térmico de 1100°C e 1200°C, com taxa de aquecimento de (a) 2°C/min. e (b) 30°C/min.



Fonte: Dados da pesquisa.

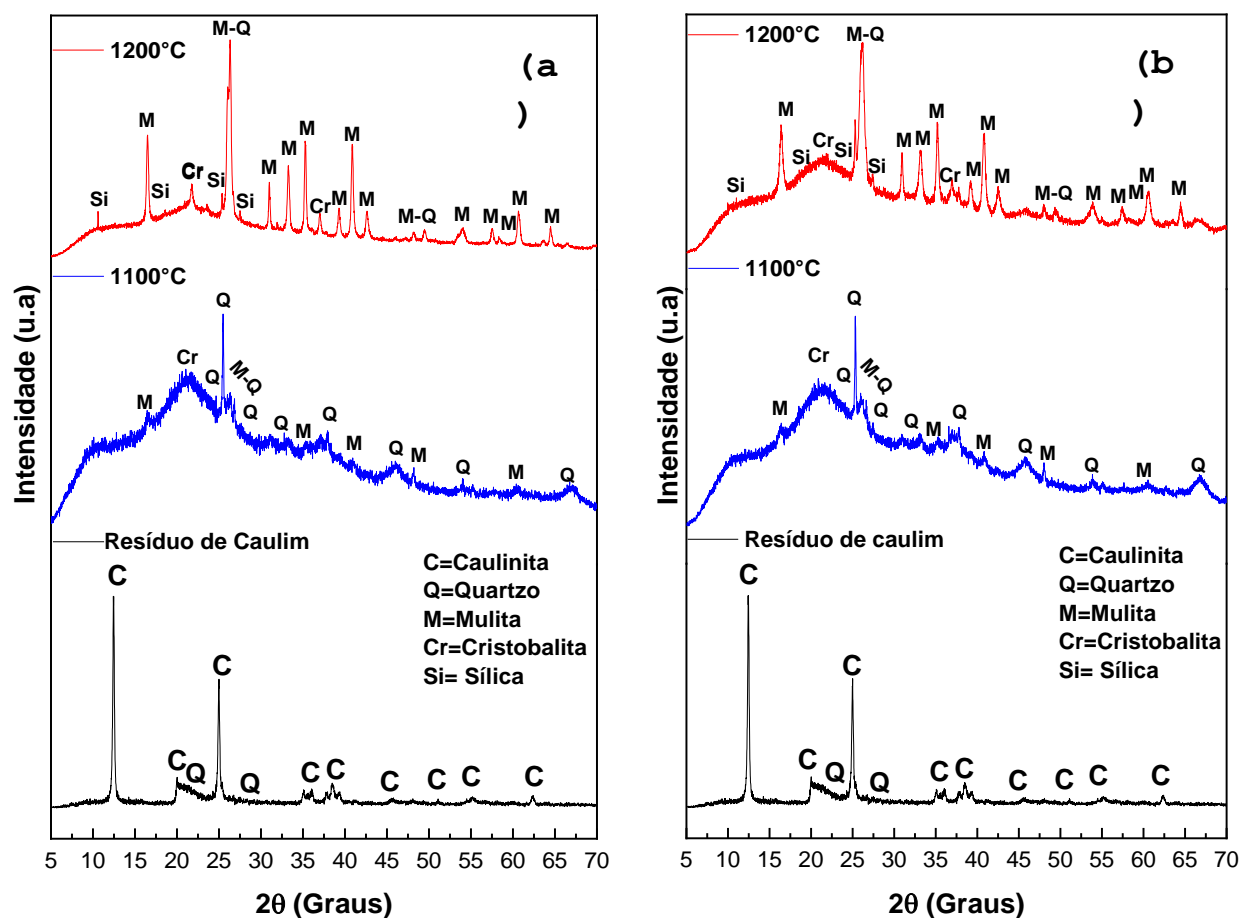
De acordo com a Figura 6 (a) e (b), observa-se que as amostras que receberam tratamento térmico nas respectivas temperaturas de 1100°C e 1200°C apresentam composição mineralógica similar, com a presença de picos de difração de mulita ortorrômbica (PDF (2019) 01-079-1455), cristobalita ortorrômbica (PDF (2019) 01-071-3839) e quartzo hexagonal (PDF (2019) 00-005-0490), sendo os picos de mulita predominantes em todas temperaturas.

Verifica-se, também, nas amostras calcinadas em 1100° e 1200°C, somente quando a taxa de aquecimento foi de 30°C/min, a presença de um pico em 2θ variando de 15 a 30°, indicando a presença de material amorfo, ou seja, fase vítrea com excesso de SiO₂. Neste caso, a temperatura de 1200°C em uma taxa de aquecimento de 2°C/min favoreceu a formação de uma maior quantidade de fase mulítica.

Conforme Silva et al. (2021), a resistência mecânica aumenta com o aumento da quantidade de mulita. Em temperaturas mais elevadas, com presença de fundentes que levam a maior formação de fase vítrea, a mulita se torna mais espessa, apresentando menor número de cristais de mulita que não se entrelaçam tão bem, provocando a diminuição da resistência.

A Figura 7 (a-b) apresenta a evolução mineralógica após tratamento térmico para o resíduo de caulim.

Figura 7 — Difração de raios-X para o resíduo de caulim antes e após tratamento térmico de 1100°C e 1200°C, com taxa de aquecimento de (a) 2°C/min. e (b) 30°C/min.



Fonte: Dados da pesquisa.

Analisando a Figura 7 (a-b) é possível verificar certa similaridade no comportamento mineralógico quando comparado ao caulim comercial (Figura 7). Ou seja, o resíduo, ao submeter-se a tratamento térmico, também forma mulita e cristobalita, ambas no sistema cristalino ortorrômbico, quartzo hexagonal e sílica romboédrica, identificada pela ficha padrão (PDF (2019) 01-070-3444), quando a temperatura foi de 1200°C.

Em temperaturas de 1100°C e 1200°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min., é possível observar formação de fase amorfa rica em sílica, comportamento semelhante ao observado para o caulim comercial que, com o aumento da temperatura, tem como resultado a transformação de fase formando a mulita observada em temperaturas maiores e taxas de aquecimento mais lentas.

Considerando a similaridade estrutural comentada para o caulim comercial e resíduo de caulim, podemos inferir que a utilização do resíduo em massas cerâmicas é viável industrialmente, visto que há a formação de fase mais estável do sistema sílica-alumina, a mulita, sem qualquer aditivo ao material de partida (Medeiros et al., 2020).

Na Tabela 3 estão listados os parâmetros estruturais, segundo análise de difração de raios-X, para as amostras antes e após tratamento térmico.

Tabela 3 — Parâmetros estruturais, segundo análise de difração de raios-X, para as amostras antes e após tratamento térmico.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
Caulim comercial	68,40	56,08
Caulimcom1100/2	19,90	54,21
Caulimcom1100/30	19,60	55,50
Caulimcom1200/2	32,80	16,59
Caulimcom1200/30	21,50	22,73
Resíduo de caulim	62,10	41,74
Rescaulim 1100/2	14,00	60,04
Rescaulim 1100/30	14,70	69,65
Rescaulim 1200/2	26,40	16,57
Rescaulim 1200/30	20,60	14,34

Fonte: Dados da pesquisa.

O comportamento observado para os parâmetros estruturais dados por DRX é similar para o caulim comercial e resíduo de caulim. Há diminuição da cristalinidade (68-19%) para o caulim comercial e (62-14%) para o resíduo de caulim, em decorrência do tratamento térmico aplicado de 1100°C; quando a temperatura é aumentada para 1200°C em taxas de aquecimento lentas, a cristalinidade aumenta (19-32%) para o caulim comercial e (14-26%) para o resíduo de caulim.

Em temperaturas de 1100°C são observadas a perda de cristalinidade (68-19% para caulim comercial e 62-14% para o resíduo de caulim) e uma elevação do *background* na região de 2θ entre 20° e 30° para ambas amostras, conforme ilustrado nas Figuras 7-8, evidenciando a presença de material amorfo constituído, principalmente, por sílica. Tal comportamento também foi observado por Hildebrando et al. (2012) e Sousa et al. (2020), quando estudaram tratamentos térmicos aplicados em resíduos de caulim, visando a obtenção de zeólitas.

Os dados para o tamanho de cristalito diminuem sutilmente quando a temperatura é de 1100°C (56-54nm) para o caulim comercial; e para o resíduo de caulim é observado um aumento (41-69nm). Quando a temperatura aumenta para 1200°C, ambas as amostras apresentam diminuição no tamanho de cristalito (55-16nm) para o caulim comercial e (69-14nm) para o resíduo de caulim. Tal comportamento pode estar atrelado à formação de fase vítrea nas amostras, conforme verificou Li et al. (2018) ao estudar a adição de alumina na formação de mulita.

Refinamento por Rietveld — TOPAS

A Tabela 4 apresenta os dados das quantificações de fases em porcentagem das amostras caulim comercial e resíduo de caulim, sinterizadas a 1100°C e 1200°C/1h e taxa de aquecimento de 2 e 30°C/min., obtidos a partir dos espectros de difração de raios-X da Figuras 5 e 6.

Tabela 4 — Quantificação de fases presentes nas amostras após tratamento térmico de 1100°C e 1200°C, proveniente do Refinamento por Rietveld.

Amostras	Quantidade de fases presentes (%)				GOF e Rwp
	Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	Quartzo (SiO ₂)	Sílica (SiO ₂)	Cristobalita (SiO ₂)	
CaulimCom1200/2	56,63	43,11	-	0,27	1,74 - 6,52
CaulimCom1200/30	32,77	63,74	-	3,90	1,06 - 3,71
ResCaulim1200/2	57,25	30,49	11,83	0,42	1,22 - 4,61
ResCaulim1200/30	35,33	28,75	18,02	17,90	1,19 - 4,16

Fonte: Dados da pesquisa.

Com base na Tabela 4, os percentuais de fases formadas para todas as amostras foram bastante significativos; com destaque para a formação de mulita em 1200°C e 2°C/min, que foi praticamente idêntica — 56,63% para o caulim comercial e 57,25% resíduo de caulim. As demais temperaturas de queima formaram mulita em menor quantidade, seguida de quartzo, cristobalita e sílica, conforme observado. Os parâmetros de refinamento por Rietveld estão dentro dos índices aceitáveis (GOF~1), conforme comportamentos semelhantes reportados por Monecke et al. (2001) e Hadjadj e Chihi (2020), confirmando a segurança e confiabilidade dos dados obtidos.

Com relação à formação de mulita, o resíduo de caulim apresentou uma quantidade expressiva desta fase, sendo até superior à quantidade formada pelo caulim comercial. Tal fato pode ser justificado pela quantidade significativa do argilomineral caulinita que, possivelmente, contribuiu para a formação da fase, corroborando o seu espectro de DRX (Figura 1), que apresentou o argilomineral como fase majoritária na amostra de resíduo de caulim. Esse processo pode ter sido influenciado, também, pela quantidade de óxidos fundentes presentes na amostra (Tabela 1), principalmente o óxido de ferro (Fe₂O₃), cujas impurezas contribuem, sobretudo, para o abaixamento da temperatura de fusão e, conseqüentemente, formação da fase vítrea (Silva et al., 2021).

Este resultado sugere que a adição do resíduo de caulim nas formulações de composições para sintetizar mulita torna-se uma alternativa viável e ecologicamente correta, pois evita o descarte inadequado desse material no ambiente, gerando economia das matérias-primas, uma vez que, em aplicações específicas, pode-se substituir a alumina por este tipo de insumo, diminuindo, assim, o custo da produção, além de agregar valor ao produto final.

A Tabela 5 apresenta os dados de parâmetros de rede e densidades cristalinas para as amostras caulim comercial e resíduo de caulim sinterizadas a 1200°C /1h e taxa de aquecimento de 2 °C/min., obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

Tabela 5 — Parâmetros de rede e densidade cristalina para as amostras após tratamento térmico de 1200°C, provenientes do Refinamento por Rietveld.

	Fases cristalinas			
	Mulita (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	Quartzo (SiO ₂)	Sílica (SiO ₂)	Cristobalita (SiO ₂)
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Hexagonal	Romboédrico	Ortorrômbico
Parâmetros de rede (Å) valores experimentais	a=6,23, b=6,28 e c=1,98	a=3,35 e b=4,25	a=21,35 e c=53,13	a=6,23, b=6,28 e c=1,98
Parâmetros de rede (Å) valores teóricos*	a=7,55, b=7,69 e c=2,88	a=4,91 e b=5,40	a=29,12 e c=17,26	a=7,01, b=7,01 e c=7,01
Densidade cristalina experimental (g/cm ³)	3,14	3,96	1,27	3,14
Densidade cristalina teórica* (g/cm ³)	3,16	2,65	1,79	2,32

*Valores teóricos baseados nas fichas padrão. Fonte: Dados da pesquisa.

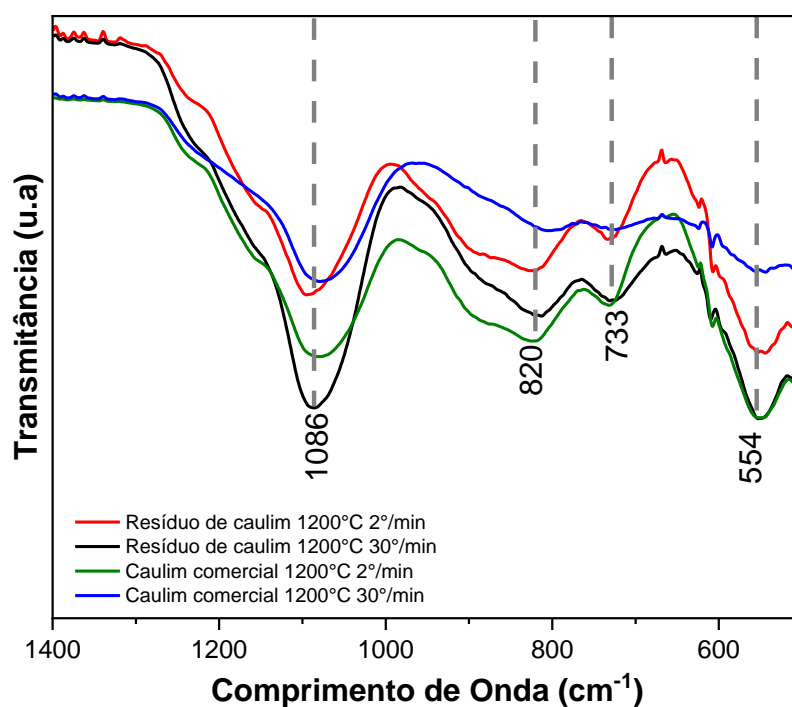
Os dados ilustrados na Tabela 5 confirmam a formação dos produtos discutidos conforme difração de raios-x, para as amostras após tratamento térmico. A fase mulita caracterizada pelo sistema ortorrômbico, quartzo hexagonal, cristobalita ortorrômbico e sílica romboédrico. As densidades cristalinas foram representativas dos valores teóricos, uma vez que apresentaram pouco desvio relativo.

Os resultados contidos na Tabela 5, das amostras após tratamento térmico, mostraram que há uma pequena diferença entre os valores experimentais e teóricos para os parâmetros de rede e densidade cristalina; os erros relativos são considerados baixos e permissíveis para o tipo de refinamento via difração de raios-X e os resultados da quantificação estão coerentes em comparação com os resultados dos padrões de difração. Os desvios observados são aceitáveis, uma vez que no caso da mulita, sendo esta uma fase não estequiométrica e apresentando vacâncias na estrutura, torna-se difícil o refinamento das posições atômicas e dos fatores de ocupação, segundo conclui Martelli et al. (2021) em seus estudos de quantificação de mulita (utilizando o método de Rietveld) proveniente de resíduos de caulim.

Caracterização por FTIR

Na Figura 8 estão ilustrados os espectros vibracionais obtidos como resultado da análise de FTIR na faixa de 1400 – 500 cm⁻¹, para as amostras após tratamento térmico de 1100°C e 1200°C, com taxas de 2° e 30°C/min.

Figura 8 — Espectros vibracionais de FTIR na faixa de 1400 – 500 cm^{-1} para as amostras de caulim comercial e resíduo de caulim após tratamento térmico de 1100°C e 1200°C, com taxas de 2° e 30°C/min.



Fonte: Dados da pesquisa.

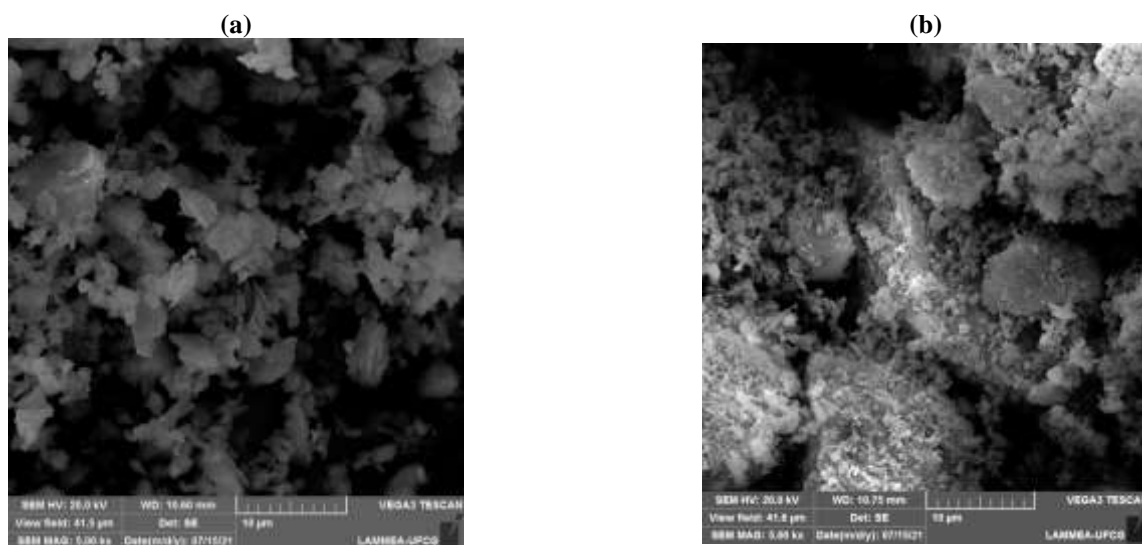
Analisando a Figura 8, as bandas em ~ 1086 , 820 , 554 cm^{-1} são características da formação de mulita ortorrômbica, cujas vibrações referem-se ao Al e O na estrutura. As bandas em $\sim 733 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à vibração SiO da cristobalita (Zhou et al., 2013).

Conforme Zhou et al. (2013), a banda verificada em 1086 cm^{-1} sugere a formação de mulita no sistema cristalino ortorrômbico, corroborando as análises de DRX (Figuras 6 e 7) e dados de refinamento por Rietveld (Tabelas 4 e 5) com relação a formação de mulita para o caulim comercial e resíduo de caulim em todas as temperaturas e taxas de aquecimento testadas.

Caracterização por MEV

Na Figura 9 estão apresentadas as micrografias dadas por MEV das amostras caulim comercial e resíduo de caulim após tratamento térmico 1200°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min.

Figura 9 — Micrografias (5000x) dadas por MEV das amostras após tratamento térmico de 1200°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min.: (a) caulim comercial; (b) resíduo de caulim.



Fonte: Dados da pesquisa.

A partir da micrografia ilustrada na Figura 9 (a), observa-se que o tratamento térmico aplicado ao caulim comercial proporcionou uma transição de morfologia inicial de placas empilhadas de forma irregular em detrimento da formação de uma microestrutura caracterizada pela formação da mulita primária, que se apresenta na forma de micro agulhas, pois, conforme Brasileiro et al. (2006), mulita produzida a 1200°C é chamada de mulita primária e acima de 1300°C forma-se a mulita secundária.

Na micrografia ilustrada na Figura 9 (b) é possível observar uma morfologia “esponjosa” com elevada porosidade, advinda, possivelmente, do processo de calcinação e transições de fases cristalinas. O tratamento térmico aplicado favoreceu uma transição morfológica, partindo das placas irregulares para uma morfologia em micro agulhas características de mulita. Comportamentos semelhantes de transição morfológica foram observados por Liu et al. (2020) ao estudar a fabricação de materiais de isolamento térmico de mulita, partindo de caulins comerciais.

4. Considerações Finais

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que as matérias primas estudadas são compostas, predominantemente, de caulinita e, em menor quantidade, por quartzo, como fases cristalinas, confirmando que as amostras de partida são caulins.

O tratamento térmico aplicado ao resíduo de caulim foi eficaz e promissor na formação de mulita em quantidades superiores quando comparadas com caulim comercial; formando como fases cristalinas mulita em maior quantidade, seguida de fases secundárias de cristobalita e quartzo, quantificadas através do refinamento de Rietveld.

O tratamento térmico aplicado em forno convencional a 1200°C, com taxas de aquecimento de 2°C/min., favoreceu uma maior cristalinidade do material final, além de uma maior quantidade de fase múltipla formada para ambas as amostras tratadas termicamente.

Nesse contexto, o rejeito de caulim deve ser considerado uma matéria prima promissora, especialmente levando-se em conta que sua utilização acarreta em benefícios de custo para a empresa, quando utilizado na indústria cerâmica, pois pode substituir o caulim na composição de massas cerâmicas, com ênfase na fabricação de cerâmicas brancas e refratárias, além de reduzir a temperatura de sinterização devido à presença de fundentes como quartzo e feldspato, e reduzir o impacto ambiental

causado por esse rejeito.

Como sugestão para trabalhos futuros os autores recomendam, a exploração de outras temperaturas 1300 e/ou 1400 °C com taxas de aquecimento mais lentas, sempre visando a aplicação industrial, assim como adição de alumina ao resíduo de caulim visando alcançar a estequiometria da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e por consequência formar uma quantidade maior de mulita.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Ao mesmo tempo, os autores agradecem à UFCG e UEPB pela infraestrutura dos laboratórios (LabSMac, LTM), MCTIC/CNPq e a empresa CADAM S/A estado do Pará a disponibilidade do resíduo de caulim para o estudo.

Referências

- Abubakar, M.; Muthuraja, A.; Rajak, D. K.; Ahmad, N.; Pruncu, C. I.; Lamberti, L.; Kumar, A. (2020). Influence Of Firing Temperature On The Physical, Thermal And Microstructural Properties Of Kankara Kaolin Clay: A Preliminary Investigation. *Materials*. 13(8), 1872.
- Almeida, E.; Carreiro, M.; Rodrigues, A.; Ferreira, H.; Santana, L.; Menezes, R.; Neves, G. A. (2021). New Eco-Friendly Mass Formulation Based On Industrial Mining Residues For The Manufacture Of Ceramic Tiles. *Ceramics International*. 47(8), 11340-11348.
- Barata, M.; Angélica, R. (2012). Caracterização Dos Resíduos Caulínicos Das Indústrias De Mineração De Caulim Da Amazônia Como Matéria-Prima Para Produção De Pozolanas De Alta Reatividade. *Cerâmica*, 58, 36-42.
- Boonphayak, P.; Khansumled, S.; Yatongchai, C. (2021). Synthesis Of Cao-SiO₂ Catalyst From Lime Mud And Kaolin Residue For Biodiesel Production. *Materials Letters*, 283, 128759.
- Brasileiro, M. I.; Oliveira, D.; Lira, H. L.; De Lima Santana, L. N.; Neves, G. A.; Novaes, A.; Sasak, J. M. (2006). Mullite Preparation From Kaolin Residue. In: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 625-630.
- Buriti, B.; Buriti, J.; Silva, I.; Cartaxo, J.; Neves, G.; Ferreira, H. (2019). Characterization Of Clays From The State Of Paraíba, Brazil For Aesthetic And Medicinal Use. *Cerâmica*, 65, 78-84.
- Cheraitia, A.; Redjimi, Z.; Bououdina, M. (2021). Novel Mullite-Cordierite Ceramic Refractory Fabricated From Halloysite And Talc. *International Journal Of Applied Ceramic Technology*. 18(1), 70-80.
- Farmer, V. (1998). Differing Effects Of Particle Size And Shape In The Infrared And Raman Spectra Of Kaolinite. *Clay Minerals*. 33(4), 601-604.
- Fernandes, L.; Salomão, R. (2018). Preparation And Characterization Of Mullite-Alumina Structures Formed " In Situ " From Calcined Alumina And Different Grades Of Synthetic Amorphous Silica. *Materials Research*. 21.
- Hadjadj, K.; Chihi, S. (2020) Rietveld Refinement Based Quantitative Phase Analysis (Qpa) Of Ouargla (Part Of Grand Erg Oriental In Algeria) Dunes Sand. *Silicon*. 1-9.
- Hildebrando, E. A.; Angélica, R. S.; Neves, R. D. F.; Valenzuela-Diaz. (2012). Síntese de Zeólita do Tipo Faujasita A Partir de Um Rejeito De Caulim. *Cerâmica*. 58, 453-458.
- Huang, Y.; Senos, A. R.; Rocha, J.; Baptista, J. (1997). Gel Formation In Mullite Precursors Obtained Via Tetraethylorthosilicate (Teos) Pre-Hydrolysis. *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*. 32(1), 105-110.
- Ilić, S.; Babić, B.; Bjelajac, A.; Stoimenov, N.; Kljajević, L.; Pošarac-Marković, M.; Matović, B. (2020). Structural And Morphological Characterization Of Iron-Doped Sol-Gel Derived Mullite Powders. *Ceramics International*, 46(9), 13107-13113.
- Jana, A.; Ray, D. (2020). Synthesis And Characterization Of Sol-Gel Derived Monophasic Mullite Powder. *Cerâmica*. 66, 307-313.
- Klug, H. P.; Alexander, L. E. (1997). *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline And Amorphous Materials*. ISBN 0471493694.
- Li, Y.; Lu, J.; Zeng, Y.; Liu, Z.; Wang, C. (2018). Preparation And Characterization Of Mullite Powders From Coal Fly Ash By The Mullitization And Hydrothermal Processes. *Materials Chemistry And Physics*. 213, 518-524.
- Lira, H. L.; De Oliveira Lima, R.; Oliveira Guimarães, I.; Araújo Neves, G.; Nóbrega Tavares, R.; Silveira Lira, D.; Rosas Neto, M.; Lira, B. S. (2017). Ceramic Membrane Made With Inorganic Residue. *Trans Tech Publ*. 60-85.
- Liu, H.; Xiong, X.; Li, M.; Wang, Z.; Wang, X.; Ma, Y.; Yuan, L. (2020). Fabrication And Properties Of Mullite Thermal Insulation Materials With In-Situ Synthesized Mullite Hollow Whiskers. *Ceramics International*. 46(10), 14474-14480.
- Luz, A. B. D.; Damasceno, E. C. (1993). *Caulim: Um Mineral Industrial Importante*. Série Tecnologia Mineral. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, RJ.

- Martelli, M. C.; Mochiutti, E.; Lima, J. P. O.; Neves, R. D. F. (2021). Quantificação De Mullita Proveniente De Resíduos De Caulim Da Região Amazônica: Uso Do Método De Rietveld. *Química Nova*. 44, 402-409.
- Medeiros, A. R. S.; De Farias Neto, S. R.; De Araújo Ferreira, D. D.; Romero, M. J. A.; Gonzaga, L. M. (2020). Análise Granulométrica e Drx Para Caracterização Do Rejeito De Caulim Da Região Do Seridó Da Paraíba Visando Uma Nova Rota De Beneficiamento. *Brazilian Journal Of Development*. 6(6), 33575-33588.
- Monecke, T.; Köhler, S.; Kleeberg, R.; Herzig, P. M.; Gemmel, J. B. (2001). Quantitative Phase-Analysis By The Rietveld Method Using X-Ray Powder-Diffraction Data: Application To The Study Of Alteration Halos Associated With Volcanic-Rock-Hosted Massive Sulfide Deposits. *The Canadian Mineralogist*. 39(6), 1617-1633.
- Oliveira, A. D.; Ferreira, I. M.; Jimenez, D. E. Q.; Neves, F. B.; Da Silva, L. S.; Da Costa, A. A. F.; Lima, E. T. L.; Pires, L. H. D.; Da Costa, C. E. F.; Da Rocha, G. N.; Do Nascimento, L. A. S. (2021). An Efficient Catalyst Prepared From Residual Kaolin For The Esterification Of Distillate From The Deodorization Of Palm Oil. *Catalysts*. 11(5).
- Olphen, H. V. (1963). *An Introduction To Clay Colloid Chemistry, For Clay Technologists, Geologists, And Soil Scientists*.
- Rekik, S. B.; Gassara, S.; Bouaziz, J.; Deratani, A.; Baklouti, S. (2017). Development And Characterization Of Porous Membranes Based On Kaolin/Chitosan Composite. *Applied Clay Science*. 143, 1-9.
- Rietveld, H. (1967). Line Profiles Of Neutron Powder-Diffraction Peaks For Structure Refinement. *Acta Crystallographica*. 22(1), 151-152.
- Romero, M.; Padilla, I.; Contreras, M.; López-Delgado, A. (2021). Mullite-Based Ceramics From Mining Waste: A Review. *Minerals*. 11(3).
- Sadik, C.; Amrani, I.-E. E.; Albizane, A. (2014). Processing And Characterization Of Alumina–Mullite Ceramics. *Journal Of Asian Ceramic Societies*. 2(4), 310-316.
- Sahraoui, T.; Belhouchet, H.; Heraiz, M.; Brihi, N.; Guermat, A. (2016). The Effects Of Mechanical Activation On The Sintering Of Mullite Produced From Kaolin And Aluminum Powder. *Ceramics International*. 42(10), 12185-12193.
- Santana, L.; Gomes, J.; Neves, G.; Lira, H.; Menezes, R.; Segadães, A. (2014). Mullite Formation From Bentonites Containing Kaolinite: Effect Of Composition And Synthesis Parameters. *Applied Clay Science*. 87, 28-33.
- Silva, A.; Luna, C.; Chaves, A.; Neves, G. (2018). Avaliação de Novos Depósitos de Argilas Provenientes da Região Sul Do Amapá Visando Aplicação Na Indústria Cerâmica. *Cerâmica*. 64, 69-78.
- Silva, V. J. D.; Taveira, S. K.; Silva, K. R.; Neves, G. A.; Lira, H. L.; Santana, L. N. (2021). Refractory Ceramics Of Clay And Alumina Waste. *Materials Research*. 24.
- Sousa, B.; Rego, J.; Brasil, D.; Martelli, M. (2020). Síntese E Caracterização de Zeólita Tipo Sodalita Obtida A Partir De Resíduo De Caulim. *Cerâmica*. 66, 404-412.
- Souza Santos, P. (1989). *Ciência e Tecnologia de Argilas*. E. Blucher.
- Spínola, D. C.; De Miranda, A.; Macedo, D. A.; Paskocimas, C. A.; Nascimento, R. M. J. J. O. M. R. (2019). Technology. Preparation Of Glass-Ceramic Materials Using Kaolin And Oil Well Drilling Wastes. 8(4), 3459-3465.
- Uruena, G. D.; Ribeiro, K. C.; Prestes, E.; Pinheiro, L. A.; Carvalho, B. M. (2021). Extraction Of Cellulose Nanocrystal From Multilayer Packaging Residues Composed Of A Mixture Of Eucalyptus And Pine Fibers. *Waste And Biomass Valorization*. 12, 5763–5777.
- Valášková, M.; Klika, Z.; Novosad, B.; Smetana, B. (2019). Crystallization And Quantification Of Crystalline And Non-Crystalline Phases In Kaolin-Based Cordierites. *Materials*. 12(19), 3104.
- Van Der Marel, H.; Krohmer, P. (1969). Oh Stretching Vibrations In Kaolinite, And Related Minerals. *Contributions To Mineralogy Petrology*. 22(1), 73-82.
- Worasith, N.; Goodman, B.; Neampan, J.; Jeyachoke, N.; Thiravetyan, P. (2011). Characterization Of Modified Kaolin From The Ranong Deposit Thailand By XRD, XRF, SEM, FTIR And EPR Techniques. *Clay Minerals*. 46(4), 539-559.
- Xu, X.; Lao, X.; Wu, J.; Zhang, Y.; Xu, X.; Li, K. (2015). Microstructural Evolution, Phase Transformation, And Variations In Physical Properties Of Coal Series Kaolin Powder Compact During Firing. *Applied Clay Science*. 115, 76-86.
- Yang, K. H.; Wu, J. H.; Hsi, C. S.; Lu, H. Y. (2011). Morphologically Textured Mullite In Sintered Tape-Cast Kaolin. *Journal Of The American Ceramic Society*. 94(3), 938-944.
- Zhou, H.; Qiao, X.; Yu, J. (2013). Influences Of Quartz And Muscovite On The Formation Of Mullite From Kaolinite. *Applied Clay Science*. 80, 176-181.