

# Transformações mineralógicas e cristal químicas decorrentes dos ensaios termais em argilas cauliniticas ferruginosas

## *(Mineralogical and crystallochemical transformations originated from thermal essays on ferruginous kaolinitic clays)*

M. M. Ferreira<sup>1</sup>, A. F. D. C. Varajão<sup>1</sup>, A. M. Morales-Carrera<sup>1</sup>, M. G. Peralta-Sánchez<sup>1</sup>, G. M. da Costa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geologia, Escola de Minas

<sup>2</sup>Departamento de Química, ICEB

Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário, Morro do Cruzeiro s/n, Ouro Preto, MG 35400-000  
angelica@degeo.ufop.br

### Resumo

Transformações mineralógicas e cristal químicas foram investigadas em amostras de argilas cauliniticas ferruginosas aquecidas a temperaturas de 800, 1000 e 1200 °C. As análises de difração de raios X e térmica diferencial e gravimétrica mostraram ser a caulinita o argilomineral predominante nas amostras naturais. Os resultados da espectroscopia Mössbauer mostraram que o alto conteúdo em Fe (22,5% em peso), determinado por fluorescência de raios X, é relacionado à presença de goethita (18% em peso) e hematita (16% em peso). Entretanto um resíduo deste elemento (Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>) foi constatado após a extração do ferro usando solução de ditionito-citrato-bicarbonato, e possivelmente se deve à presença de ferro na estrutura da caulinita. O processo de sinterização mostra uma desestruturação da caulinita, assim como a transformação da goethita em hematita, cujo tamanho dos cristais cresce com o incremento da temperatura. O tamanho do cristal de hematita a 1200 °C é 5 vezes maior do que na amostra natural. A mulita formada a 1000 °C é constituída da solução sólida de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que resulta em produto resistente e de maior estabilidade térmica.

**Palavras-chave:** caulim ferruginoso, mulita, solução sólida de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, espectroscopia Mössbauer.

### Abstract

*Mineralogical and crystallochemical transformations of representative ferruginous kaolinitic clay samples were investigated in specimens burned at 800, 1000 and 1200 °C. X-ray diffraction and differential thermal and thermogravimetric analyses showed that kaolinite was the predominant mineral in the raw samples. The Mössbauer spectroscopy results showed that the high iron content (22.5 wt.%), as determined by X-ray fluorescence, is related to the presence of goethite (18 wt.%) and hematite (16 wt.%). However, after Fe was extracted using a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, a residue of this element (Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup>) was found in the structure of the kaolinite. The sintering process showed the destruction of kaolinite, as well as the transformation of the goethite into hematite, the crystals growing as the temperature increases. The hematite crystal size at 1200 °C is five times larger than in the raw sample. The mullite formation at 1000 °C is comprised of a solid solution of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which results in a resistant product with a higher thermal stability.*

**Keywords:** ferruginous kaolin, mullite, solid solutions of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mössbauer spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

Estudos realizados nos corpos argilosos cauliniticos do Quadrilátero Ferrífero visando à análise da viabilidade de sua aplicação na indústria cerâmica [1-3] mostraram que apenas as argilas ferruginosas usadas no seu estado natural cumpriram as especificações técnicas para cerâmica com a obtenção de corpos cerâmicos sem fraturas e com altos valores de resistência à compressão. Estes estudos foram apoiados nos trabalhos de caracterização faciológica dos depósitos de caulim [4] que resultaram na definição morfológica, mineralógica e química das fácies de algumas ocorrências, dados estes imprescindíveis para estudos aplicativos. Neste

sentido o presente trabalho teve como objetivo definir os processos atuantes durante os ensaios termais onde as transformações mineralógicas e cristal químicas foram caracterizadas. A matéria-prima utilizada foi proveniente do depósito de caulim Padre Domingos [4].

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras representativas da fácies Diamictito Vermelho (DV) do depósito de caulim Padre Domingos [4], localizado no Quadrilátero Ferrífero, às margens da rodovia BR-040 (Fig. 1). A amostragem foi feita com a coleta de 10 kg de amostra em cinco pontos diferentes

da respectiva fácies, distribuídos da base ao topo. Uma única amostra composta DV foi obtida após os processos de secagem, destorroamento, homogeneização e quarteamento. Os dados de análise granulométrica por peneiramento a úmido e granulômetro a laser, assim como os limites de liquidez e o índice de plasticidade [1-3] foram utilizados como suporte neste trabalho.

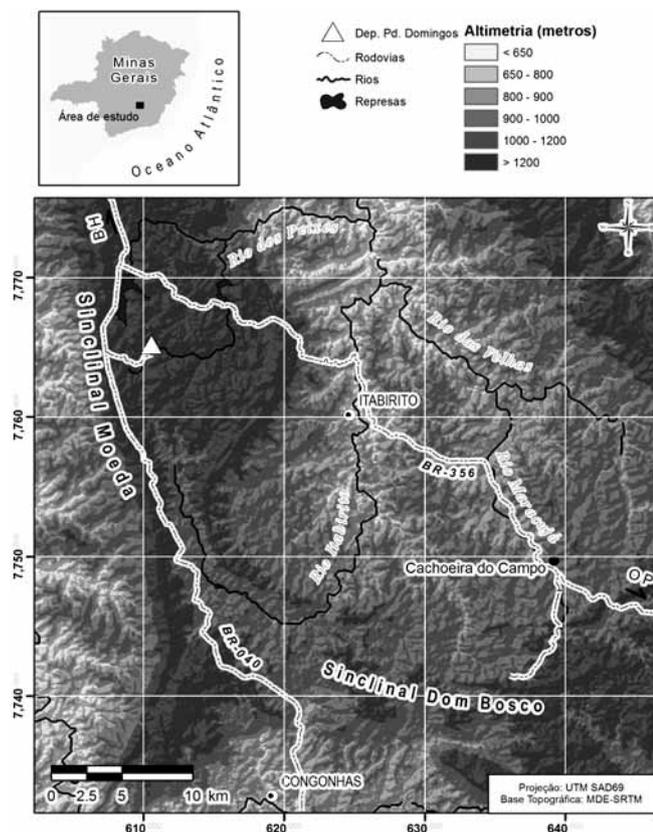


Figura 1: Localização do depósito de caulim de Padre Domingos, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

[Figure 1: Localization of kaolin deposit of Padre Domingos in Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil.]

Para a preparação dos corpos de prova a amostra composta foi peneirada a #35 mesh (0,425 mm) e corpos de prova em forma de pastilhas com aproximadamente 0,3 cm de altura e 0,7 cm de diâmetro foram obtidos a partir de 0,8 g de amostra com 8,5% de umidade [5] em prensa hidráulica Alfred Jamsler. As pastilhas foram submetidas a ensaios térmicos em um forno tubular com resistência de super-kantal controlado por computador, com aquecimento máximo de 1700 °C. As pastilhas foram aquecidas a 800, 1000 e 1200 °C por 5 h.

A caracterização mineralógica foi obtida em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD 6000 com tubo de radiação  $\text{K}\alpha\text{Fe}$  e monocromador de grafite. Para a aquisição do difratograma da fração total da amostra natural pulverizada (passante #35 mesh) e dos corpos de prova calcinados em diferentes temperaturas, analisaram-se lâminas desorientadas a 1,2°/min com  $2\theta$  de 2 a 70°. As lâminas foram obtidas a partir da deposição e distribuição

homogênea dos pós das amostras na cavidade de uma lâmina de vidro, seguida pelo nivelamento da sua superfície, sem pressioná-la para evitar possível orientação. Adicionalmente, foi feita decomposição dos difratogramas em  $2\theta$  de 40 a 44° em curvas Gaussianas por meio do Programa Jade +, versão 9 (MDI) para a determinação das fases coincidentes com o pico ( $d = 2,70 \text{ \AA}$ ) da hematita.

Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Térmica Gravimétrica (ATG) foram feitas utilizando equipamento TA Inst. 2960 STD V3.0F, com um porta amostra de platina e de alumina (padrão) onde a amostra foi introduzida sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento 20 °C/min até 1100 °C.

Espectros Mössbauer para obtenção de dados cristalquímicos e cristalográficos das fases ferruginosas presentes na amostra bruta, na amostra após tratamento de deferrificação e na amostra aquecida a 800, 1000 e 1200 °C, foram obtidos em um espectrômetro à temperatura ambiente em modo de aceleração constante e acumulação de dados em analisador multicanal com 512 canais. A preparação dos absorvedores se deu com 10 a 20 mg de amostra e os espectros obtidos apresentaram sextetos e/ou dubleto simétricos, a partir dos quais foram determinadas as áreas relativas de cada componente.

A deferrificação da amostra foi feita adotando-se a metodologia adaptada [6] com 20 g de amostra tratada com solução de citrato-bicarbonato e ditionito (DCB). Amostras da argila natural pulverizada e também da argila deferrificada por DCB foram submetidas à análise química dos elementos maiores e menores, em um aparelho de fluorescência de raios X Philips PW2404 MagiX com amostrador automático PW2504 e tubo de Rh a 2,4 kW.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mineralogia da amostra DV é constituída predominantemente por caulinita (K) e secundariamente por hematita (H), goethita (Go) e muscovita (MS) (Fig. 2A). Após os tratamentos térmicos identificou-se a presença da hematita (H) nas diferentes temperaturas de sinterização. A muscovita (MS) persiste apenas até 800 °C. A 1000 °C tem-se a mulita (ML), produto originado da queima/fusão de compostos silico-aluminosos. A cristobalita fica bem evidenciada quando a amostra é aquecida a 1200 °C.

O aumento da temperatura de queima também gera aumento do tamanho dos grãos da hematita [7-10]. A partir da decomposição dos difratogramas (Fig. 2B) e baseado na equação de Scherrer [11], que determina o diâmetro médio do cristal, foi possível estimar o tamanho médio do cristal de hematita (Tabela I). Para isso, foi considerado o pico que representa o plano 104 ( $d = 2,70 \text{ \AA}$ ) dos cristais da hematita, por ser o pico que apresentou menor interferência dos outros minerais. Assim, o grão da hematita possui um valor de 160 Å que cresce para 220 Å quando queimada a 800 °C, para 290 Å a 1000 °C e, é maior do que 1000 Å quando atinge 1200 °C. O pequeno desvio de 0,326°  $2\theta$  do pico da hematita para ângulos maiores desde a amostra

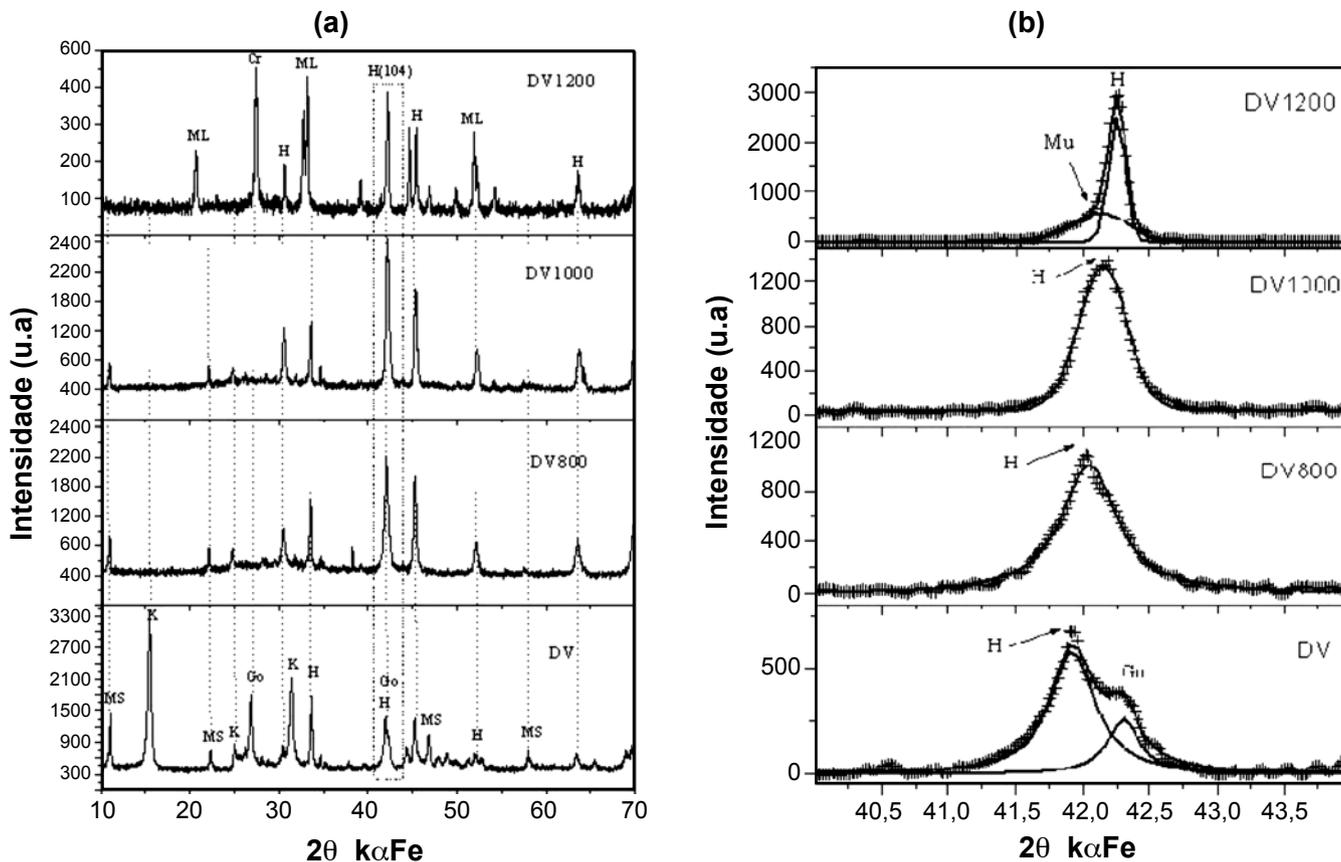


Figura 2: A) Difratomogramas de raios X (radiação  $\alpha$  de Fe) da amostra DV natural e aquecida a 800, 1000 e 1200  $^{\circ}$ C. K = caulinita, H = hematita, Q = quartzo, Fd = feldspato, MS = muscovita, Go = goethita, ML = mulita (A) e detalhe da variação do pico (104) da hematita de acordo com o aumento da temperatura (B); B) Decomposição dos difratogramas de raios X no intervalo de 2 $\theta$  41-44 $^{\circ}$ .

[Figure 2: A) X-ray diffraction patterns (Feka radiation) of the natural sample DV and burned at 800, 1000 and 1200  $^{\circ}$ C. K = kaolinite, H = hematite, Q = quartz, MS = muscovite, Go = goethite, ML = mullite; B) Decomposition of X-ray diffraction patterns (Feka radiation) in the 41-44  $^{\circ}$ 2 $\theta$  range.]

natural DV at DV1200, which corresponds to a variation of 2,706  $\text{Å}$  (DV) to 2,688  $\text{Å}$  (DV1200), may be due to instrumental deviations such as sample preparation and/or holder [12]. Instrumental deviations can reach 0,2 $^{\circ}$  in 2 $\theta$  and, in the case of this study, the deviation of  $\sim 0,33^{\circ}$  2 $\theta$  of DV for DV1200 may be due to a combination of deviations in the two measurements (DV800 and DV1000).

The differential thermal analysis (Fig. 3) corroborates the X-ray diffraction pattern, showing an endothermic peak at 490  $^{\circ}$ C, corresponding to the dehydroxylation of kaolinite [13]. This low value may be associated with kaolinite with structural defects [14]. It is also noted the presence of a prominent endothermic peak at 307  $^{\circ}$ C, which may characterize the presence of goethite, which transforms into hematite above this temperature.

The chemical composition of the natural sample (Table I) shows the presence of relevant oxides  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , followed by  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which may be responsible for the reddish coloration of the material. After the removal of free Fe from the sample by treatment DCB, there is a reduction of the Fe content, passing from 32,25% to 0,87%, reaching the elimination of 97% of the initial Fe, possibly present

in the form of oxides and hydroxides. The presence of this element may be related to  $\text{Fe}^{3+}$  present

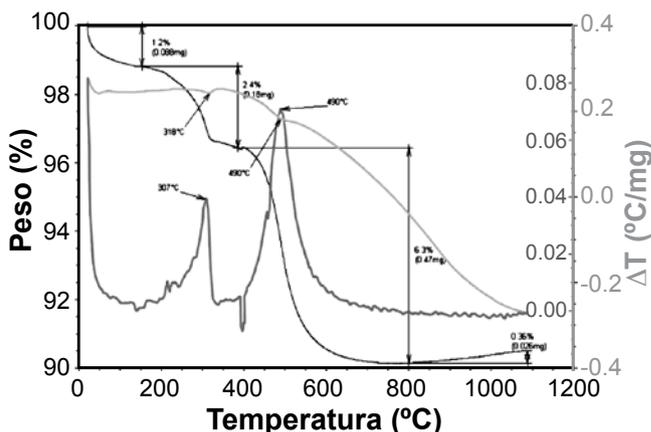


Figura 3: Curvas de análise térmica diferencial e gravimétrica da amostra DV. Notar o pico endotérmico da goethita a 307  $^{\circ}$ C e da caulinita a 490  $^{\circ}$ C.

[Figure 3: Differential thermal (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) patterns of DV sample. Note the endothermic peak of goethite at 307  $^{\circ}$ C and kaolinite at 490  $^{\circ}$ C.]

Tabela I - Composição química antes (DV) e após a extração do Fe (DVT). PPC = perda por calcinação. % = porcentagem em peso.

[Table I - Chemical composition before (DV) and after extractable Fe (DVT). PPC = loss on ignition. % = wt.%.]

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	PPC (%)	Total (%)
DV	32,16	22,97	32,25	1,11	0,01	0,04	0,02	0,072	0,98	0,238	10,11	99,96
DVT	52,48	32,69	0,87	1,39	0,00	0,11	0,03	0,302	1,69	0,026	0,00	89,59
DVT/DV	1,63	1,42	0,03	1,25	0,00	2,75	1,50	4,29	1,72	0,11	0,00	0,90

em sítios octaédricos das caulinitas como substituinte do Al<sup>3+</sup> [13, 14]. A relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,40 na amostra DV natural aumenta para 1,61 após deferrificação, como resultado do aumento proporcional dos compostos químicos após a eliminação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerando que parte do Al pode estar na estrutura dos óxidos e hidróxidos de ferro eliminados (Tabela I). Além disso, a utilização de reagentes no tratamento por DCB acarreta a adição de elementos, principalmente o sódio que apresenta um acréscimo de mais de quatro vezes na amostra DVT (Tabela I).

Os espectros Mössbauer (Fig. 4) anteriormente ao tratamento de deferrificação revelam a presença de um duplete característico da presença de Fe<sup>3+</sup>; o espectro é também composto por um sexteto relativamente estreito devido à existência de hematita, corroborando os resultados do difratograma de raios X, e um sexteto largo provavelmente devido à presença de goethita de baixa cristalinidade e/ou alta substituição isomórfica. A presença deste sexteto estreito relativo à presença de hematita persiste até a temperatura de 1200 °C. A 1000 °C associa-se a este sexteto um duplete característico da presença de Fe<sup>3+</sup> que torna bem evidente a 1200 °C, sendo correlacionado a soluções sólidas de óxido de ferro na mulita. Com o aquecimento a partir de 1000 °C o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forma soluções sólidas de óxido de ferro na mulita, resultando produtos resistentes e com maior estabilidade térmica [15].

Nos espectros da amostra natural após o tratamento com DCB observa-se que o duplete de Fe<sup>3+</sup> permanece, indicando

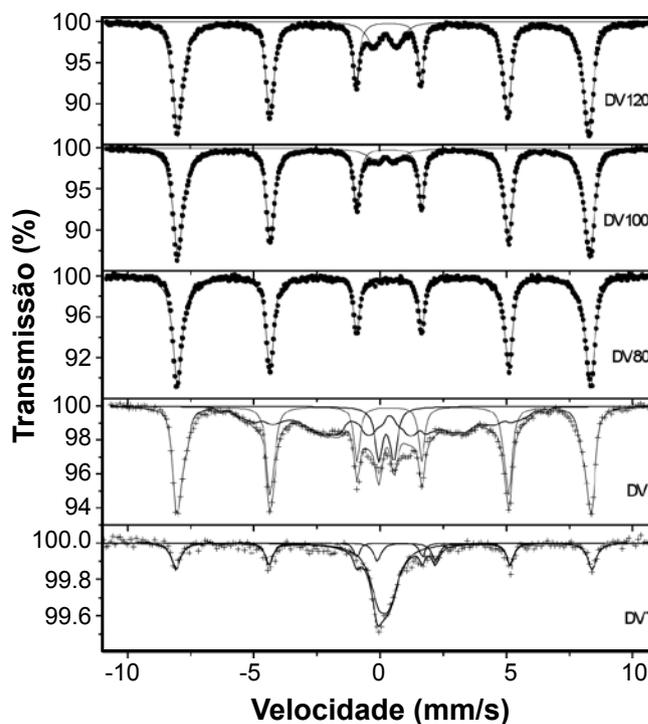


Figura 4: Espectros Mössbauer à temperatura ambiente da amostra natural antes (DV) e após (DVT) ser submetida ao tratamento DCB e das amostras aquecidas a 800, 1000 e 1200 °C.

[Figure 4: Mössbauer spectra at room temperature of the natural DV sample, before and after extractable Fe and burned at 800, 1000 and 1200 °C.]

Tabela II - Parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer das amostras naturais, após o tratamento com DCB e aquecidas a 800, 1000 e 1200 °C, medidos à temperatura ambiente. Área 1 e Área 2 (%) = área sub-espectral relativa; H<sub>hfl</sub> e H<sub>hf2</sub> (kOe) = Campo magnético hiperfino; E<sub>Q</sub> (mm/s) = Desdobramento quadrupolar; IS (mm/s) = Desvio isomérico.

[Table II - Hyperfine parameters derived from the RT spectra of the natural DV sample before and after extractable Fe and burned at 800, 1000 and 1200 °C. H<sub>hf</sub> = hyperfine field; 2<sub>Q</sub> = quadrupole shift; IS = isomer shift relative to -Fe (mm/s), E<sub>Q</sub> = quadrupole splitting, and A = relative area.]

Amostra	H <sub>hfl</sub>	Área1	H <sub>hf2</sub>	Área2	E <sub>Q</sub>	IS	Área	E <sub>Q</sub>	IS	Área
DV1200	504	89	-	-	0,96	-	11	-	-	-
DV1000	505	92	-	-	0,87	-	8	-	-	-
DV800	507	100	-	-	-	-	-	-	-	-
DV	510	49	280	42	0,59	0,35	9	-	-	-
DVT	511	33	-	-	0,44	0,27	57	2,31	1,15	10

a não completa remoção dos óxidos de ferro ou que o  $\text{Fe}^{3+}$  esteja relacionado a substituições nos sítios octaédricos ou tetraédricos da caulinita, o que é compatível com as condições de formação do depósito em estudo, considerando que os difratogramas de raios X obtidos entre  $22$  e  $25^\circ 2\theta$  (Fig. 2A) apresentam a formação de uma banda, ou seja, a ausência das reflexões (020), (1-10) e (11-1). Essa banda é típica de

Tabela III - Teores percentuais de ferro total ( $\text{Fe}_{\text{total}}$ ), hematita (H), goethita (Go) e  $\text{Fe}^{2+}$  nas amostras originais e tratadas com DCB.

[Table III - Percentage of total Fe,  $\text{Fe}^{2+}$ , hematite (H), goethite (Go) in the original samples before and after extractable Fe.]

Amostra	$\text{Fe}_{\text{total}}$	H	Go	$\text{Fe}^{2+}$
DV	22,5	16	18	-
DVT	0,61	0,3	0,6	0,06

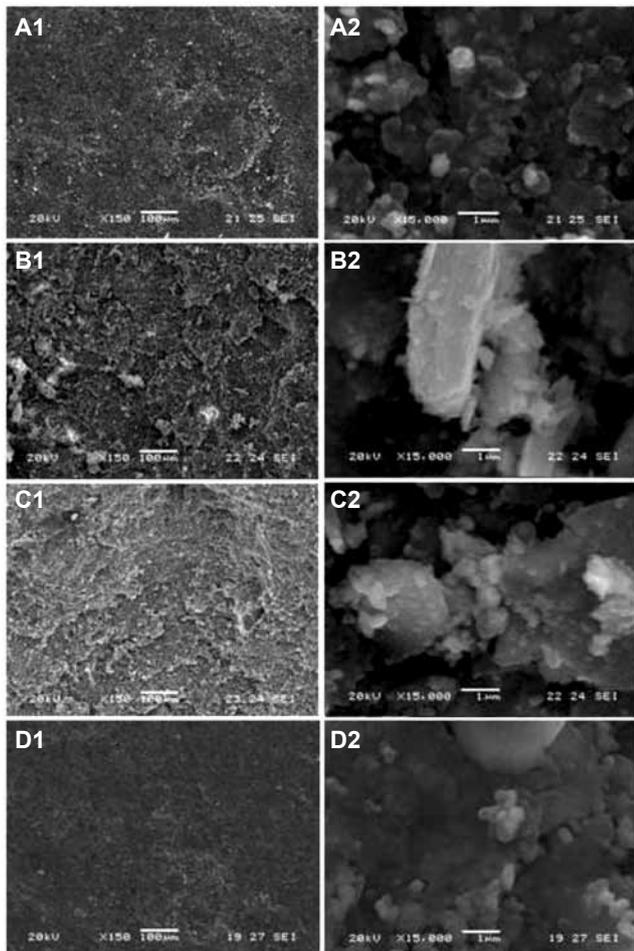


Figura 5: Fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura da amostra DV natural (A1 e A2) e queimada a 800 (B1 e B2), 1000 (C1 e C2) e 1200 °C (D1 e D2). As fotomicrografias foram tomadas com aumento de 150 vezes para as amostras A1, B1, C1 e D1 e de 15000 vezes para as amostras A2, B3, C3 e D2.

[Figure 5: SEM micrograph of the raw materials (A1 and A2) and specimens burned at 800 (B1 and B2), 1000 (C1 and C2) e 1200 °C (D1 and D2).]

caulinitas com defeitos estruturais, decorrentes da substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em sua estrutura [14, 16].

Os parâmetros Mössbauer derivados dos ajustes computacionais dos espectros (Tabela II) permitiram calcular os teores de hematita, goethita e de  $\text{Fe}^{2+}$ , na amostra natural com base nas áreas relativas de cada sub-espectro e dos teores de ferro total (Tabela III).

O aumento do tamanho do grão na amostra DV, que é uma das características da sinterização [17], pode ser observado nas microfotografias obtidas através do MEV (Fig. 5). À medida que a amostra passa pelo processo de sinterização, também se pode notar a presença de microfissuras nos corpos cerâmicos. A amostra prensada natural, sem tratamento térmico, se constitui principalmente de aglomerados de bordas irregulares e formas arredondadas, resultante do agrupamento de partículas de morfologia pseudo-hexagonal, e também apresenta formato laminar característico dos cristais de caulinita. Após sinterizada, a amostra apresenta em sua estrutura maior compactação e aglomeração das partículas, o que se torna mais visível quanto maior a temperatura de sinterização. Os tratamentos térmicos conservam a disposição laminar dos aglomerados dos cristais, entretanto em menor intensidade, pois as elevadas temperaturas a que a amostra foi submetida podem promover a delaminação estrutural das caulinitas.

O mapeamento composicional por EDS da amostra aquecida a 1200 °C apresenta os teores dos elementos Fe, Si e Al distribuídos de forma homogênea na superfície do material relacionado a presença de mulita, e algumas concentrações de Fe relacionados a maiores cristais de hematita.

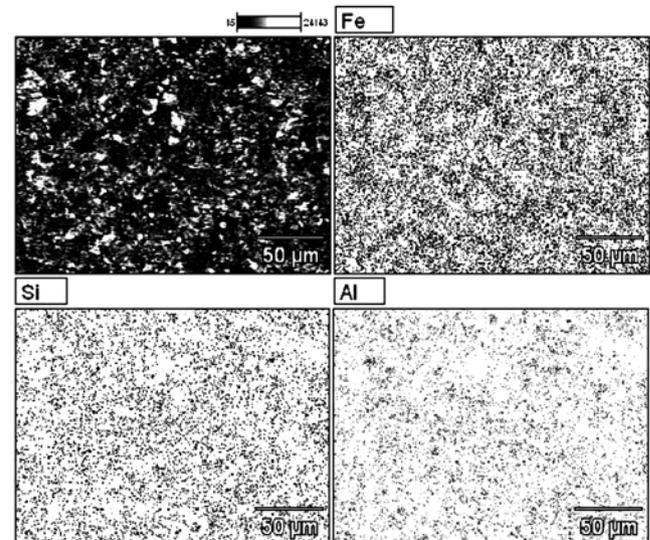


Figura 6: Distribuição dos elementos Al, Si, e Fe, obtidos por EDS, da amostra aquecida a 1200 °C.

[Figure 6: Distribution of chemical elements Al, Si and Fe of the specimen burned at 1200 °C.]

## CONCLUSÕES

A amostra DV é predominantemente constituída pelos óxidos  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguido pelo elemento Fe, presente na

forma de óxidos e hidróxidos. A análise de espectroscopia Mössbauer, antes e após tratamento DCB, identifica a presença de Fe<sup>3+</sup> dos compostos ferruginosos como hematita e goethita ou substituinte de sítios octaédricos da caulinita, e o Fe<sup>2+</sup> como possível substituinte de sítios tetraédricos e octaédricos da caulinita, o que é compatível com as condições de formação do depósito. O processo de sinterização mostra uma desestruturação da caulinita, assim como também a transformação da goethita em hematita, cujo tamanho dos cristais cresce mais de 5 vezes. O teor elevado em Fe na amostra DV acarreta a formação da mulita formada da solução sólida de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que resulta em produto resistente e de maior estabilidade térmica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a contribuição financeira da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

## REFERÊNCIAS

- [1] A. M. Morales-Carrera, M. G. Peralta-Sánchez, A. F. D. C. Varajão, M. M. Ferreira, “Aproveitamento de argilas caulínicas naturais e com aditivos do Quadrilátero Ferrífero na obtenção de materiais cerâmicos”, Eds.: E. B. Alvarado, M. J. Dominguez-Cuesta, “Técnicas Aplicadas a la Caracterización y Aprovechamiento de Recursos Geológico-Mineiros”, vol. 1, CYTED e IGME, Madrid, **197** (2010) 160.
- [2] M. G. Peralta-Sánchez, A. M. Morales-Carrera, A. F. D. C. Varajão, M. M. Ferreira, *Viabilidade do uso de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero para a indústria cerâmica*, Cerâmica **57**, 343 (2011) 254.
- [3] M. M. Ferreira, *Caracterização de argilas caulínicas do Quadrilátero Ferrífero visando seu potencial de aplicação na indústria de cerâmica*, Diss. de Mestrado, Departamento de Geologia – Escola de Minas- UFOP, Ouro Preto, Brasil (2010) 95.
- [4] M. do C. Santos, *Caracterização dos depósitos argilosos da porção centro-sul do Sinclinal Moeda, Quadrilátero Ferrífero, MG: macromorfologia, micromorfologia, cristalquímica, gênese e considerações industriais*, Tese Dr., Departamento de Geologia, Escola de Minas, UFOP, Ouro Preto, MG (2003) 199.
- [5] L. A. Gaspar Jr., *Adição Experimental de Novos Materiais às argilas da Região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes (SP)*, Tese Dr., Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, SP (2003) 170.
- [6] O. P. Mehra, M. L. Jackson, *Iron oxide removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*, Clays Clay Miner. **7** (1960) 317-327.
- [7] G. P. Santana, J. D. Fabris, A. T. Goulart, D. P. Santana, *Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite*, R. Bras. Ci. Solo **25**, 1 (2001) 22.
- [8] G. M. Da Costa, M. F. De Jesus Filho, *X-ray differential line broadening on tabular haematites*, J. Mater. Sci. **27** (1992) 6116.
- [9] J. Morales, J. L. Tirado, M. Macias, *Changes in Crystallite Size and Microstrains of Hematite Derived from the Thermal Decomposition of Synthetic Akaganeite*, J. Solid State Chem. **53** (1984) 303.
- [10] F. Watari, J. Van Landuyt, P. Delavignette, S. Amelinckx, N. Igata, *X-ray Peak Broadening as a Result of Twin Formation in Some Oxides Derived by Dehydration*, Phys. Stat. Sol. **73** (1982) 215.
- [11] H. P. Klug, L. E. Alexander, “X-ray procedures for polycrystalline and amorphous materials”, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley Sons Inc., New York, EUA (1974).
- [12] G. W. Brindley, G. Brown, “Cristal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification”, Mineralogical Soc., London, Inglaterra (1980) 495.
- [13] R. C. Mackenzie, “The differential thermal investigation of clays”, Mineralogical Soc., London, Inglaterra (1957) 456.
- [14] R. E. Grim, “Applied clay mineralogy”, McGraw-Hill Publ. Co. Ltd., New York, EUA (1962) 422.
- [15] A. I. Avgustink, Cerámica Reverté S.A., Barcelona, Espanha (1983) 726.
- [16] D. N. Hinckley, *Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of Georgia and South Carolina*, Clays Clay Miner. **2** (1963) 229-235.
- [17] L. Van Vlack, “Physical Ceramic for Engineers”, Addison-Wesley Publ. Co., Inc. Trad.: “Propriedades dos Materiais Cerâmicos”, Ed. Edgar Blücher Ltda., S. Paulo, SP (1973) 94.
- (Rec. 17/12/2010, Rev. 28/03/2011, 23/05/2011, Ac. 24/05/2011)