

Avaliação de Caulim Sedimentar do Estado do Pará como Matéria-Prima para o Setor Cerâmico. Parte I. Caracterização Físico-Química

**Lisandra Rafaela dos Santos^a, Fábio Gomes Melchades^a, Eduardo Biscaro^b,
Alessandro Ferrari^b, Anselmo Ortega Boschi^{a*}**

^aLaboratório de Revestimentos Cerâmicos, Departamento de Engenharia de Materiais,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz,
Km 235, CEP 13574-970, São Carlos - SP, Brasil

^bImerys Minerals for Ceramics Division - South America,
Edifício Centro Empresarial Morumbi Shopping, Av. Roque Petroni Jr, 1.089,
Conjunto 501 a 504, CEP 04707-900, São Paulo - SP, Brasil

*e-mail: daob@power.ufscar.br

Resumo: Os caulins são matérias-primas largamente utilizadas no setor cerâmico em diversas aplicações, fundamentalmente em virtude de sua combinação de propriedades, tais como cor de queima clara, poder de suspensão, refratariedade durante a queima e plasticidade. O presente trabalho tem por objetivo apresentar as características físico-químicas e o desempenho em algumas aplicações cerâmicas do Caulim Imerys CR, proveniente de uma jazida localizada no estado do Pará. Para a realização do trabalho, uma amostra representativa do caulim mencionado foi caracterizada comparativamente com dois caulins típicos do Nordeste, de larga aplicação no setor cerâmico. Os resultados obtidos indicam que o Caulim Imerys CR apresenta excelente potencial como matéria-prima para o setor cerâmico, especialmente em virtude de seu elevado conteúdo de caulinita e baixa participação de elementos contaminantes.

Palavras-chave: caulim, caulinita, porcelanato, esmalte, engobe.

1. Introdução

Os caulins são rochas derivadas de alterações de minerais petrográficos, constituídos essencialmente por caulinita, podendo apresentar ainda quartzo, mica muscovita, feldspatos, minerais de ferro e titânio em sua constituição¹. Em geral, os caulins são minerais de origem residual, que derivam de rochas feldspáticas (ocorrência típica do Nordeste Brasileiro), embora em alguns casos também possam ser encontrados caulins de origem sedimentar onde o material encontra-se em seu estado mais puro (ocorrência típica no Nordeste do Pará, região amazônica ao longo do Rio Capim Caulim).

Em virtude da presença de caulinita, os caulins apresentam plasticidade, ainda que reduzida em comparação com as argilas sedimentares que possuem tamanhos de partículas significativamente menores². Entretanto, em geral os caulins podem ser encontrados com quantidades de impurezas consideravelmente mais baixas que as argilas, de modo que suas cores de queima costumam ser bem mais brancas.

No setor cerâmico, os caulins são utilizados largamente em massas para cerâmica tradicional (louça de mesa, sanitários, revestimentos cerâmicos, isoladores elétricos, etc.), esmaltes, fritas e engobes. Recentemente, muitos estudos também estão sendo realizados para a utilização do caulim calcinado (metacaulim) para aplicações em concretos^{3,4} e geopolímeros⁵, como alternativas para substituição ou redução dos teores de cimento.

Nas massas cerâmicas, os caulins geralmente são empregados em função da cor de queima clara que conferem ao produto final e para ajustar a velocidade de formação de parede em produtos conformados por colagem de barbotina⁶. A cor de queima está relacionada com o baixo conteúdo de óxidos cromóforos e com a formação de mulita⁷, que advém das transformações térmicas do caulim em altas temperaturas. Além da cor de queima, a formação de

mulita pode favorecer a resistência mecânica do produto acabado⁸. O ajuste da velocidade de formação de parede através da adição de caulim nos processos de colagem de barbotina está relacionado com as distribuições de tamanhos de partículas dos caulins (mais grosseiras em comparação com as argilas) que aceleram a deposição das partículas na superfície dos moldes. Nesse sentido, além das propriedades citadas, é fundamental que apresentem comportamento reológico^{9,10} adequado para as exigências destes processos.

No caso dos esmaltes e engobes, os caulins são utilizados especialmente em função do poder suspensivo¹¹ que conferem a estes materiais, evitando a sedimentação e favorecendo os processos de aplicação e peneiramento¹² das suspensões. Todavia, além desta função, contribuem significativamente para a cor de queima branca dos engobes e para ajustar sua fusibilidade e dilatação térmica. O mesmo ocorre nos esmaltes, onde além das propriedades citadas, os caulins exercem importante papel no sentido de incrementar a transparência das fritas brilhantes, em função da incorporação de Al_2O_3 no vidro formado durante a queima¹³.

Dada a relevância dos caulins para o setor cerâmico, a literatura científica apresenta uma série de trabalhos de avaliação das propriedades de caulins de diferentes regiões do mundo¹⁴⁻¹⁷. No Brasil, os caulins provenientes do Nordeste (sobretudo do Estado da Paraíba) são os mais requisitados para aplicações no setor cerâmico, especialmente onde se exige baixas concentrações de elementos cromóforos, tais como na fabricação de porcelanatos de elevada brancura, esmaltes, engobes e fritas destinadas ao setor de revestimentos cerâmicos.

Neste sentido, esta etapa do presente trabalho tem por objetivo avaliar as características físico-químicas de uma amostra de caulim proveniente do Pará (denominado Caulim Imerys CR),

em comparação com amostras de dois caulins típicos do nordeste, atualmente utilizados largamente no setor cerâmico. Na sequência do trabalho, serão apresentados os resultados de avaliação do desempenho do Caulim Imerys CR em massa de porcelanato técnico de elevada brancura, em engobes e esmaltes destinados ao setor de revestimentos cerâmicos.

2. Caulim Imerys CR

A Imerys é um grande fornecedor mundial de minerais industriais, com operação em 47 países em todos os continentes, desenvolvendo soluções específicas para produtos cerâmicos, através de materiais que melhoram desempenho e produtividade, com estabilidade na qualidade e segurança no fornecimento.

No Brasil, um exemplo disto é o Caulim Imerys CR, trazendo para o setor um diferencial de desempenho pela sua elevada pureza: isenção de mica e baixíssimos teores de óxido de ferro em 99% de caulinita.

A Imerys possui uma mina com décadas de reserva mineral, em Ipixuna no Nordeste do Pará, região amazônica que apresenta jazidas do tipo sedimentar com o mineral em seu estado mais puro, diferente do que acontece em outras regiões do país onde ocorre a predominância de caulim primário.

O caulim é transferido da mina através de um mineroduto com 158 km de extensão, até Barcarena, onde o caulim passa por um processo de beneficiamento rigoroso, combinando tecnologia de ponta com o conhecimento Imerys, em processar materiais diferenciados com qualidade e estabilidade, referenciais dos produtos Imerys.

Atualmente, a capacidade de produção da empresa é de 1.600.000 t/ano (130.000 t/mês), o que a torna a maior planta de beneficiamento de caulim do mundo.

Para atender a demanda crescente do segmento cerâmico a Imerys está comercializando o Caulim Imerys CR através de sua estrutura no estado de São Paulo, onde conta com áreas de estocagem em Suzano, e logística e administração em Mogi da Cruzes.

3. Metodologia

Para a realização do trabalho foram caracterizadas comparativamente as amostras Caulim Imerys CR, Caulim Típico do Nordeste 1 e Caulim Típico do Nordeste 2. As análises realizadas são descritas a seguir:

- *Análise química:* determinada por fluorescência de raios X com pastilhas previamente prensadas com as amostras desagregadas em almofariz até passagem completa pela peneira ASTM # 80 (abertura de 177 μm). Os óxidos dos seguintes elementos foram determinados quantitativamente, expressos na forma de % em peso: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K, P, Ba e Zr. A perda ao fogo da amostra foi determinada por calcinação a 1000 °C.
- *Análise mineralógica:* realizada através do método do pó com as amostras previamente desagregadas até granulometrias inferiores a 74 μm (peneira ASTM #200). O ensaio foi realizado de 5° a 80° (escala 2 θ) com velocidade de 3°/min. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi realizada em software apropriado para a identificação dos minerais presentes na amostra.
- *Distribuição de tamanhos de partículas:* realizada por sedimentometria de raios X, com as amostras em suspensão. As suspensões foram preparadas com as amostras previamente dispersas em água por 24 horas. Para promover a estabilização das suspensões adicionou-se poliacrilato de sódio. Para a realização das análises também foram utilizadas as densidades reais das amostras, sendo estas determinadas por picnometria de gás hélio.

- *Características do resíduo e morfologia das partículas:* o resíduo das amostras foi separado por peneiramento a úmido em peneira ASTM #325 (abertura de 45 μm). Imagens das partículas do resíduo das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), além da determinação semi-quantitativa da composição química destas partículas (MEV/EDS). Além disso, as partículas passantes na peneira foram dispersas em acetona e depositadas em um porta-amostras metálico para avaliação de morfologia através de análises sob alta ampliação no MEV.
- *Comportamento reológico em suspensão:* foram preparadas suspensões com 70% de água e 0,4% de silicato de sódio com dispersão em agitador mecânico. A determinação da viscosidade aparente foi realizada em um viscosímetro rotacional Brookfield DVII + Pro, com velocidade de rotação fixa em 30 rpm.
- *Comportamento cerâmico:* corpos de prova de cada uma das amostras foram confeccionados por prensagem uniaxial (pressão de compactação de 250 kgf.cm⁻²) e queimados em forno de laboratório a 1100 e 1200 °C em ciclo de 35 minutos de duração. A caracterização do comportamento cerâmico envolveu as seguintes análises:
- *Densidade aparente:* determinada geometricamente nos corpos antes da queima;
- *Cor de queima:* determinada através das coordenadas cromáticas L*, a* e b* em um espectrofotômetro de reflectância difusa Minolta CM 2600d, com iluminante padrão D65 a 10°;
- *Absorção de água:* avaliação da porosidade aberta dos corpos de prova, verificada através do aumento percentual de peso após período de imersão em água fervente por 2 horas;
- *Retração linear de queima:* avaliação da redução percentual do comprimento dos corpos de prova após a queima;
- *Expansão térmica linear:* determinada em termodilatômetro, da temperatura ambiente até 1000 °C, com os corpos de prova previamente queimados a 1100 °C. Os coeficientes de expansão térmica até 325 °C foram calculados.

4. Resultado e Discussão

4.1. Caracterização química

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises químicas. Verifica-se que de uma forma geral, as três amostras analisadas apresentam composições típicas de caulins cerâmicos, com composições químicas muito semelhantes à composição química teórica da caulinita. Apesar da perda ao fogo ser semelhante, nota-se na composição do Caulim Imerys CR, uma pequena redução no teor de SiO₂ e um pequeno aumento no teor de Al₂O₃. Essas diferenças são fruto do intenso beneficiamento pelo qual passa o material, e podem ser melhor interpretados com auxílio das análises mineralógicas, cujos resultados serão apresentados na sequência.

Quanto aos óxidos fundentes, normalmente baixos em caulins nota-se para o K₂O (óxido presente em caulins em função da ocorrência natural de mica nos mesmos) uma outra ordem de grandeza para o Caulim Imerys CR, sendo a presença de tal óxido quase nula. Essa diferença também é fruto de intenso beneficiamento para retirada de mica, sendo também melhor interpretados com auxílio das análises mineralógicas, a seguir.

Quanto à concentração de elementos cromóforos, a amostra Caulim Imerys CR indica um baixíssimo teor de ferro, na mesma ordem de grandeza das outras referências, o que é mais um indicativo da aplicabilidade do material no setor cerâmico.

Considerando ainda o aspecto cromóforo, nota-se na amostra Caulim Imerys CR um teor de TiO₂ superior às outras referências. Sendo o TiO₂ um óxido com potencial ativo, no incremento da

coordenada b* (amarelo – azul), das coordenadas cromáticas L*a*b*, tal resultado mereceu uma análise mais detalhada na parte 2 deste artigo, onde foi possível avaliar melhor tal influência diretamente nas aplicações (Massa, Engobe e Esmalte), não exercendo influência tão marcante, quanto o material analisado individualmente.

4.2. Caracterização mineralógica

As análises mineralógicas (Figura 1) indicam que todas as amostras são constituídas primordialmente por caulinita.

Analisando por outro lado o aspecto quantitativo das fases mineralógicas encontradas, verifica-se (Tabela 2) diferenças marcantes entre os materiais. Foi observado um teor de caulinita

Tabela 1. Análises químicas por fluorescência de raio X das amostras.

Óxidos (%)	Caulim Imerys CR	Caulim típico do Nordeste 1	Caulim típico do Nordeste 2
P.F.	13,97	13,22	13,23
SiO ₂	46,00	47,14	47,25
Al ₂ O ₃	39,01	38,16	38,14
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02
K ₂ O	0,05	0,75	0,69
CaO	-	0,03	0,02
MgO	0,02	0,02	0,03
Fe ₂ O ₃	0,55	0,45	0,30
TiO ₂	0,22	0,02	0,02
P ₂ O ₅	-	0,05	0,10
BaO	-	-	0,06
ZrO ₂	-	-	-

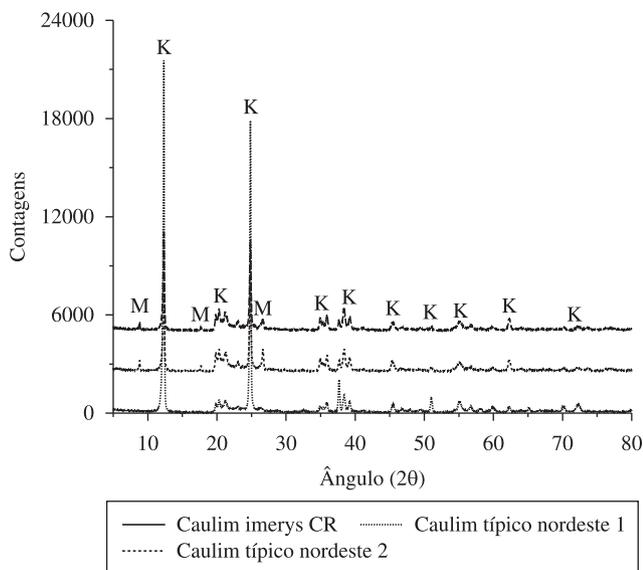


Figura 1. Difratomogramas de raio X da amostras de caulim envolvidas no estudo. K = Caulinita, M = Mica muscovita.

Tabela 2. Composições mineralógicas estimadas das amostras.

Minerais (%)	Caulim Imerys CR	Caulim típico do Nordeste 1	Caulim típico do Nordeste 2
Caulinita	98,8	90,4	90,9
Mica muscovita	n/d	6,5	5,8
Outros	1,2	3,2	3,3

notavelmente mais alto na amostra de Caulim Imerys CR, do que nas amostras de Caulim Típico do Nordeste 1 e Caulim Típico do Nordeste 2. Esse resultado, como citado anteriormente é fruto do beneficiamento pelo qual o material é submetido para redução de quartzo, o que por sua vez, acaba aumentando a concentração de caulinita, principal mineral constituinte do caulim.

Além disso, nota-se que os caulins do Nordeste avaliados neste estudo possuem mais de 5% de mica muscovita em sua composição, sendo que este mesmo mineral não foi encontrado na amostra Caulim Imerys CR, fato este também relacionado ao beneficiamento diferenciado pelo qual o material passa.

4.3. Caracterização granulométrica

Os resultados das distribuições de tamanhos de partículas encontram-se apresentados na Figura 2 e na Tabela 3. A Figura 2 apresenta graficamente as curvas de distribuição de tamanhos de partículas, ao passo que a Tabela 3 indica a densidade real das amostras e resume os principais parâmetros granulométricos extraídos das curvas, tais como: D₅₀ (diâmetro médio de partícula), % < 10 μm (fração mássica com diâmetro esférico equivalente inferior a 10 μm) e % < 1 μm (fração mássica com diâmetro esférico equivalente inferior a 1 μm).

Os resultados obtidos denotam que, de uma forma geral, todas as amostras são bastante finas, contendo elevada participação de partículas com diâmetros inferiores a 10 μm. A amostra Caulim Imerys CR apresenta distribuição de tamanhos de partículas mais estreita, com a maior parte das partículas contendo diâmetros compreendidos entre 1 e 5 μm. As outras duas amostras apresentam distribuições de tamanhos de partículas mais largas, destacando-se

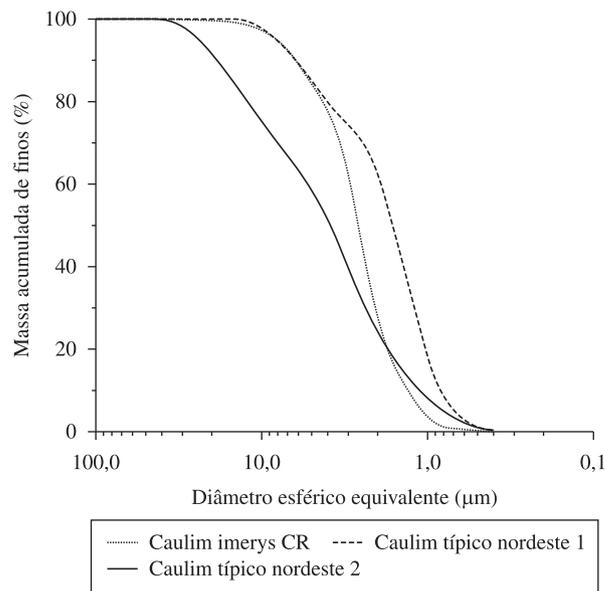


Figura 2. Distribuições de tamanhos de partículas das amostras.

Tabela 3. Densidade real e parâmetros granulométricos das amostras.

Amostra	D50 (μm)	% < 10 μm	% < 1 μm	Dreal (g.cm ⁻³)
Caulim Imerys CR	2,6	97,4	2,4	2,841
Caulim típico do Nordeste 1	1,6	98,4	16,0	2,794
Caulim típico do Nordeste 2	3,8	74,8	7,4	2,786

a maior participação de partículas maiores que 10 μm , na amostra Caulim Típico do Nordeste 2, e a maior participação de partículas com diâmetros coloidais (inferiores a 1,0 μm) na amostra Caulim Típico do Nordeste 1.

Realizou-se ainda uma análise mais apurada das frações finas retidas em peneira ASTM #325 (45 μm – fração normalmente utilizada pelo setor cerâmico para controle de esmaltes e engobes), e da posterior análise química e microscópica deste resíduo. Na Tabela 4 são apresentados os teores de resíduo das amostras em peneira ASTM #325, e na Tabela 5, a determinação semi-quantitativa da composição química desses resíduos.

Das análises realizadas, verifica-se que as amostras Caulim Típico do Nordeste 1 e Caulim Típico do Nordeste 2 apresentam retenção de partículas em peneira de abertura 45 μm , ao passo que a amostra Caulim Imerys CR não apresenta. A análise das partículas retidas em peneira (resíduo) das amostras dos caulins do Nordeste indicou elevada participação de mica, o que pode ser verificado pelo formato destas partículas (Figuras 3 e 4) e pela composição química destes resíduos (elevado teor de K_2O), conforme indicado na Tabela 5.

As morfologias das partículas menores que 45 μm das três amostras são semelhantes entre si. Apresentam formatos típicos de caulinitas bem cristalizadas, em placas poliédricas bem definidas².

4.4. Caracterização reológica

Na Figura 5 estão apresentados os resultados das curvas de defloculação das amostras de caulim testadas. O defloculante utilizado foi o silicato de sódio alcalino. Com base nos resultados obtidos, pode-se afirmar que todas as amostras atingem viscosidades aparentes similares a partir de adições de aproximadamente 0,6% de silicato de sódio. Apesar de ser possível perceber para o Caulim Imerys CR uma ligeira redução no percentual de defloculante necessário para alcançar o ponto ótimo, de uma forma geral, não foram detectadas diferenças significativas no comportamento reológico das amostras.

4.5. Caracterização cerâmica (pós-queima)

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados das análises realizadas para avaliação do comportamento durante a queima a 1100 e 1200 °C das amostras, onde foram caracterizados os parâmetros indicativos de reatividade durante a queima: absorção de água (AA) e retração linear de queima (RLq), e densidade aparente dos corpos secos

Tabela 4. Teores de resíduo das amostras de caulim.

Amostra	Resíduo #324 (45 μm)
Caulim Imerys CR	-
Caulim típico do Nordeste 1	0,26 %
Caulim típico do Nordeste 2	0,20 %

Tabela 5. Composições químicas semi-quantitativas do resíduo das amostras.

Óxidos (%)	Caulim típico do Nordeste 1	Caulim típico do Nordeste 2
Na	0,38	0,50
Mg	0,79	0,91
Al	19,01	23,63
Si	62,92	56,18
S	-	0,12
K	13,16	16,22
Ca	0,41	-
Ti	0,38	0,45
Fe	2,95	1,99

(Dap), além das coordenadas cromáticas dos corpos queimados: L* (branco – preto); a* (vermelho – verde); b* (amarelo – azul). Vale ressaltar que esses resultados dizem respeito à análise individual de cada material queimado isoladamente, sendo os efeitos nas aplicações (massa, engobe e esmalte) discutidos na parte 2 deste artigo.

A fusibilidade de todas as amostras durante a queima é semelhante, sendo todas consideradas refratárias para os padrões das matérias-primas cerâmicas (características típicas dos caulins¹). Destaca-se que a amostra Caulim Imerys CR apresenta-se um pouco mais refratário que os demais, tendo em vista que sofre menores variações de absorção de água e retração linear de queima entre 1100 e 1200 °C.

Verifica-se ainda através das Tabelas 6 e 7 que a amostra Caulim Imerys CR apresenta uma maior brancura (coordenada L*) que as outras referências, provavelmente em função de sua maior

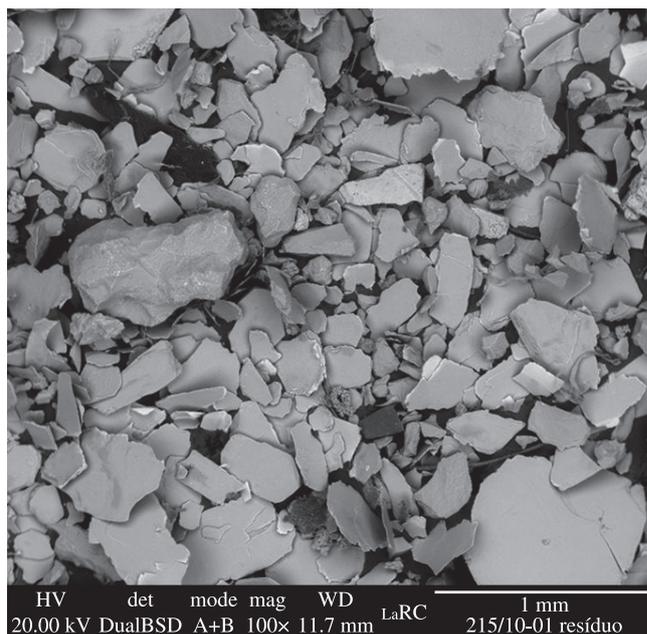


Figura 3. Resíduo da amostra Caulim típico do Nordeste 1.

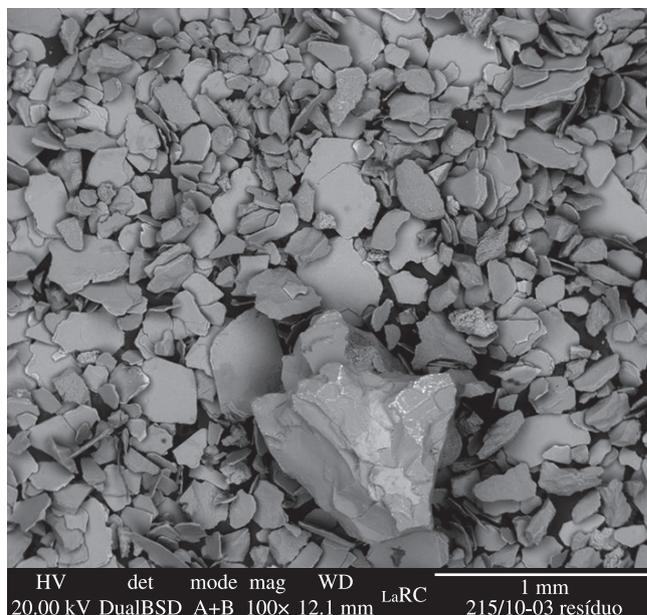


Figura 4. Resíduo da amostra Caulim típico do Nordeste 2.

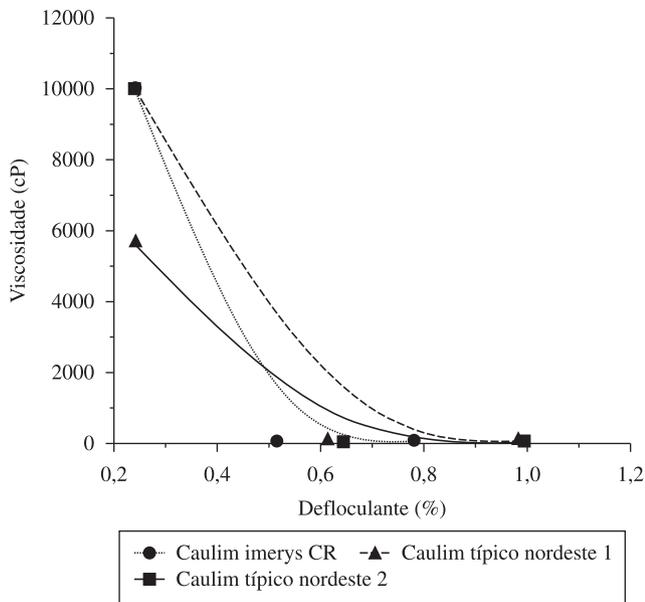


Figura 5. Curvas de defloculação das amostras de caulim envolvidas no estudo.

Tabela 6. Resultados da caracterização cerâmica das amostras queimadas a 1100 °C.

Amostra	Coordenadas cromáticas			Daps (g.cm ⁻³)	AA (%)	RLq (%)
	L*	A*	b*			
Caulim Imerys CR	97,05	0,29	3,18	1,62	24,9	3,67
Caulim típico do Nordeste 1	96,24	1,11	2,89	1,63	24,6	2,63
Caulim típico do Nordeste 2	96,66	1,11	2,32	1,65	23,9	2,83

Tabela 7. Resultados da caracterização cerâmica das amostras queimadas a 1200 °C

Amostra	Coordenadas cromáticas			Daps (g.cm ⁻³)	AA (%)	RLq (%)
	L*	A*	b*			
Caulim Imerys CR	97,45	-0,22	2,64	1,62	24,4	3,98
Caulim típico do Nordeste 1	96,94	0,33	2,21	1,63	22,3	3,68
Caulim típico do Nordeste 2	97,48	0,26	1,54	1,65	22,0	3,65

refratariedade (maior teor de Al₂O₃), uma vez que os teores de Fe₂O₃ não são menores, conforme já visto na caracterização química.

Quanto às coordenadas a* e b* nota-se para o Caulim Imerys CR uma cor de queima ligeiramente mais amarelada e menos rosada que as amostras Caulim típico do Nordeste 1 e Caulim típico do Nordeste 2, nas duas temperaturas de queima, provavelmente em função do teor de TiO₂ mais alto, conforme já notado na caracterização química. Um maior aprofundamento dessa relação, mais amarelo contudo mais branco (por ser mais refratário), será obtido através dos ensaios subsequentes em que os materiais serão avaliados não mais isoladamente, mas em suas aplicações.

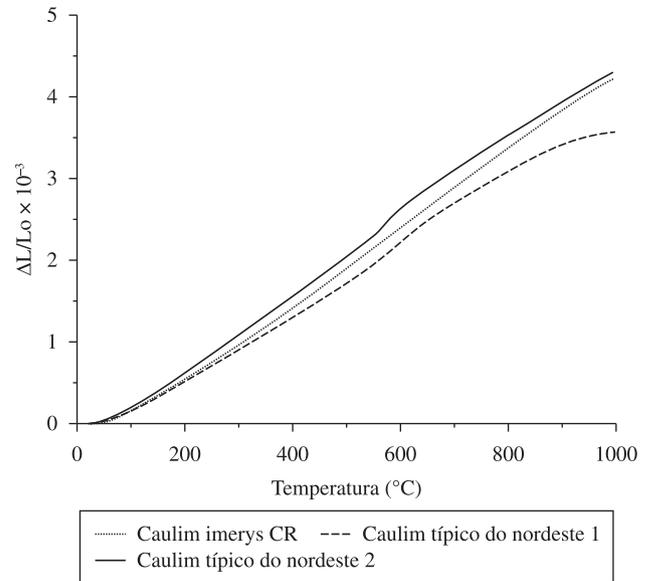


Figura 6. Curvas dilatométricas das amostras de caulim envolvidas no estudo.

Tabela 8. Coeficientes de expansão térmica (α_{25-325}) das amostras.

Amostra	α_{25-325} (°C ⁻¹)
Caulim Imerys CR	$35,6 \times 10^{-7}$
Caulim típico do Nordeste 1	$33,0 \times 10^{-7}$
Caulim típico do Nordeste 2	$39,5 \times 10^{-7}$

4.6. Caracterização dilatométrica

Na Figura 6 e Tabela 8 encontram-se os resultados das análises dilatométricas dos caulins, onde são observados resultados muito semelhantes entre as três amostras caracterizadas, no que diz respeito aos coeficientes de expansão térmica calculados até 325 °C e no formato das curvas dilatométricas.

5. Conclusões

Com base na caracterização efetuada, pode-se dizer que a amostra Caulim Imerys CR apresenta características físico-químicas bastante similares às características dos caulins do Nordeste utilizados para a realização do estudo.

Podemos citar como indicadores de similaridade do Caulim Imerys CR em relação às referências estudadas:

- Composição típica de caulins cerâmicos, com composição química muito semelhante à composição química teórica da caulinita;
- Consumo de defloculante e curva de defloculação similares;
- Fusibilidade próxima;
- Coeficientes e curvas de dilatação similares.

Muito embora os resultados das caracterizações comparativas com os caulins do Nordeste tenham sido bastante semelhantes, as seguintes observações podem ser realizadas a respeito das diferenças entre o Caulim Imerys CR e as amostras analisadas:

- *Maior Pureza (99% de Caulinita):* o maior percentual de caulinita verificado pode exercer influências positivas, a serem verificadas, sobre aspectos como poder suspensionante e resistência mecânica;
- *Menos Contaminantes (ausência de mica):* a isenção deste mineral comumente encontrado nos caulins promove um melhor

acabamento de superfícies (engobes e esmaltes), por reduzir a incidência de furos e depressões, oriundos da fusão da mica, cuja presença residual permanece mesmo após o peneiramento dos esmaltes e engobes;

- Granulometricamente, todas as amostras são constituídas por partículas de caulinita, de morfologias similares. A amostra Caulim Imerys CR apresenta distribuição de tamanhos de partículas mais estreita que as demais, com maior concentração de partículas em um pequeno intervalo de diâmetros;
- Maior Brancura observada para o Caulim Imerys, apesar de levemente mais amarelo, o que deve ser verificado nas aplicações finais, uma vez que o equilíbrio cor de queima (mais amarelo em função do TiO_2) versus refratariedade pode resultar na equivalência dos resultados.

Tais resultados são bons indicadores do potencial deste caulim para aplicação em cerâmica, especialmente nos setores onde são exigidos caulins de maior pureza.

Uma análise mais aprofundada do efeito destes materiais sobre as aplicações finais será realizada na parte 2 deste artigo.

Referências

1. BARBA, V. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. Castellón, España: Instituto de Tecnologia Cerâmica – AICE, 1997. 291 p.
2. WORRAL, W. E. **Clays**. Their nature, origin and general properties. London, England: MacLaren and Sons, 1968. 128 p.
3. SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 441-454, 2001.
4. CHANDRASEKHAR, S.; RAMASWAMY, S. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. **Applied Clay Science**, v. 21, p. 133-142, 2002.
5. WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, p. 1-6, 2005.
6. NORTON, F. H. **Fine Ceramics**. Technology and applications. New York, USA: McGraw-Hill, 1970. 523 p.
7. BRINDLEY, G. W.; NAKAHIRA, M. The kaolinite-mullite reaction series. Parts I, II, III, IV. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 42, n. 311, p. 314-319, 1959.
8. SANCHEZ, E. et al. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 5, p. 15-22, 2001.
9. NUNTIYA, A.; PRASANPHAN, S. The rheological behavior of kaolin suspensions. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 33, n. 3, p. 271-281, 2006.
10. CELIK, N.; MELTON, I.; RAND, S. Rheological and casting behaviour of kaolinitic clay suspensions. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 82, p. 135, 1983.
11. SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para a fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 32-40, 1997.
12. OGATA, P. et al. Efeito do teor de aditivos e bentonita sobre a facilidade de peneiramento e sedimentação de esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 13, n. 4, p. 17-19, 2008.
13. MELCHIADES, F. G. et al. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 12, p. 2443-2449, 2010.
14. CARDOSO, S. R. F. et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no Estado de São Paulo. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 3, p. 47-57, 1998.
15. EMINOV, A. M.; HUJAMBERDIEV, M. I. Comparison of characteristics and prospects for using kaolins from Uzbekistan in ceramic production. **Tile & Brick International**, v. 19, n. 3, p. 148-151, 2003.
16. DOMINGUEZ, E.; IGLESIAS, C.; DONDI, M. The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). **Applied Clay Science**, v. 40, p. 124-142, 2008.
17. CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 237-244, 2003.