

Formação de Mulita a Partir de Composições de Caulim e Alumina com Diferentes Tamanhos de Partículas

K. C. V. Santos^{1*}, W. P. Gonçalves¹, V. J. Silva¹, L. N. L. Santana¹, H. L. Lira¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

(Recebido em 18/03/2016; revisado em 13/09/2016; aceito em 31/03/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A mulita é um mineral extremamente importante para aplicações no campo da cerâmica devido as suas excelentes propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Como este material é raro na natureza, diversos estudos enfocam a síntese do mesmo através de processos que sejam economicamente viáveis. Este estudo tem por objetivo obter mulita a partir de composições contendo caulim e alumina com diferentes tamanhos de partículas. Inicialmente os precursores foram submetidos à caracterização química, granulométrica e mineralógica. A alumina passou por um processo de moagem durante 15, 45 e 60 minutos. Após formulação das massas, os corpos de prova foram prensados e sinterizados nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e tempo de permanência de 60 minutos. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos às seguintes caracterizações: retração linear, porosidade aparente, absorção de água, densidade aparente e resistência à flexão em três pontos. Os resultados comprovam a influência da distribuição granulométrica sobre a cinética de reações, sendo os melhores resultados observados para a massa contendo caulim e a alumina submetida à moagem durante 45 minutos.

Palavras-chave: Caulim, alumina, granulometria, mulita.

Abstract:

The mullite is an extremely important mineral for the field of ceramic applications because of its excellent physical, chemical, thermal and mechanical properties. As this material is rare in nature, many studies focus on the synthesis of the same through processes that are economically viable. One of the methods used for obtaining mullite consists in heating at high temperatures mixing sources of silica with alumina, such as aluminosilicates that are often used for this purpose. The aims of this study is to obtain mullite from compositions containing kaolin and alumina with different particle sizes. Initially the precursors were subjected to chemical, particle size and mineralogical characterization. The alumina has undergone a process of grinding for 15, 45 and 60 minutes. After formulation of the masses, the specimens were pressed and sintered at temperatures of 1200, 1300 and 1400 ° C, with a heating rate of 5 ° C / min and 60 minutes of residence time. Subsequently, the samples were subjected to physical and mechanical characterizations: linear shrinkage, apparent porosity, water absorption, apparent density flexural strength at three points. The results show the influence of granulometric distribution on the kinetics of reactions and the best results were observed for the mass containing kaolin and alumina subjected to milling for 45 minutes.

Keywords: kaolin, alumina, grain size, mullite.

1. Introdução

A mulita corresponde a única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, sob pressão atmosférica, sua composição química é variável, no entanto, em condições estáveis, encontram-se reportado na literatura duas composições estequiométricas típicas 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) e 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) [1-3]. A ocorrência do mineral mulita é rara na natureza, devido às condições necessárias para a sua formação, tais como elevadas temperaturas e baixas pressões [4,5]

Devido as suas interessantes propriedades tais como: baixo coeficiente de expansão, elevado ponto de fusão, baixa densidade, boa resistência ao choque térmico, baixa condutividade, alta resistência mecânica, resistência à fluência, boas propriedades ópticas e dielétricas e elevada resistência a ácidos, o mineral mulita apresenta aplicações em cerâmica tradicional e avançada [6-9], tais como: em componentes refratários, material isolante, componentes em compósitos reforçados, microeletrônica, substratos eletrônicos e como componente óptico de janela de infravermelho [10]. Na cerâmica tradicional, a mulita esta presente na produção de porcelanas, de vidros, cimento, em refratários na siderurgia e na indústria química [6].

*Email: lyanne_kira@hotmail.com (K. C. V. Santos)

As propriedades dos materiais de mulita são influenciadas pela composição, homogeneidade dos elementos presentes, pureza dos reagentes, além do processo de síntese adotado [1]. Aspectos relacionados ao grau de homogeneidade dos precursores estão relacionados ao tamanho e a distribuição das partículas [11].

Segundo alguns pesquisadores [12] matérias-primas finas com dimensões sub-micrométricas e nanométricas, com elevada área superficial, proporcionam uma maior interação entre os percussores da mulita, o que favorece uma melhor homogeneização, além de aumentar a cinética do processo de síntese, devido a elevada reatividade de suas partículas.

As argilas estão entre os mais complexos sistemas cerâmicos, devido ao comportamento dos minerais durante o aquecimento a altas temperaturas, uma vez que, quando as estruturas cristalinas dos argilominerais excedem seus limites de estabilidade, essas são destruídas, enquanto outras fases são formadas, sendo uma delas a mulita [13].

A reação entre alumina e sílica é um processo de difusão controlado, no qual a temperatura de mulitização depende do tamanho de partícula dos precursores [1]. Diferentes processos podem influenciar consideravelmente a reatividade dos sólidos [14]. Particularmente, os tratamentos mecânicos são importantes, pois através destes pode-se produzir alterações na textura e estrutura dos sólidos [15].

O mineral mulita pode ser obtido sinteticamente através de composições contendo precursores ricos em sílica e alumina submetidas a altas temperaturas. Argilas, em particular a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), são minerais muito utilizados para a síntese de mulita, devido ao seu baixo custo e por apresentar os Al_2O_3 e SiO_2 na sua estrutura. No entanto, devido ao maior conteúdo de sílica nas argilas do que o necessário para formar a mulita, é necessário adicionar óxido de alumina para obter a composição estequiométrica da mulita [7].

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho é obter mulita a partir da mistura do caulim com alumina, enfatizando a influência de diferentes tamanhos de partícula da alumina.

2. Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas: caulim, fornecido pela Rocha Minérios, empresa localizada no município de Juazeiro do Norte (CE) e alumina (A) com pureza de 99,80%, cedida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil. As matérias-primas foram submetidas às seguintes caracterizações: mineralógica, granulométrica e química. A análise mineralógica foi realizada por difração de raios X (D6000 Shimadzu) na forma de pó, operando com radiação Cuka (40 kV/30 mA), com faixa de 5° a 60° . A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro CILAS modelo 1064 LD. A composição química foi obtida através da fluorescência de raios X (EDX 720 Shimadzu), a perda ao fogo foi determinada com a queima da matéria-prima até 1000°C , após secagem a 110°C .

Com o intuito de avaliar a influência de diferentes tamanhos de partícula, durante o tratamento térmico, a alumina foi submetida à fragmentação em moinho do tipo

periquito, durante 15, 45 e 60min, as quais serão denominadas A15; A45 e A60 respectivamente. Após a etapa de moagem, os pós foram submetidos à análise granulométrica por BET, equipamento Quantachrome AutosorbIQ.

Partindo-se da composição química do caulim e da alumina e buscando satisfazer a estequiometria da mulita, estabeleceu-se as proporções de 79,36% de caulim e 20,63% de alumina, para as composições das massas, que receberam as seguintes codificações, CA (caulim + alumina como recebida, sem ser submetida a redução do tamanho de partícula); CA15; CA45 e CA60, para a alumina submetida a 15, 45 e 60 minutos de moagem, respectivamente. O processo de homogeneização foi realizado em um misturador, por via úmida durante 24h, utilizando ácido oleico.

Foram preparados corpos de prova por prensagem uniaxial, utilizando um molde de geometria retangular com dimensões de 50mm x 15mm x 15mm, aplicando-se pressão de 20MPa. Posteriormente, os corpos de prova foram secos em estufa a 110°C por 24h e em seguida submetidos à etapa de queima nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo na temperatura máxima durante 1h.

Após o processo de queima, os corpos de prova foram caracterizados por difração de raios X, com o objetivo de determinar as fases cristalinas formadas. As propriedades físicas e mecânicas das amostras foram analisadas através da determinação da absorção de água, retração linear, porosidade e resistência à flexão em três pontos. Estas foram determinadas de acordo com os procedimentos adotados por Sousa Santos [16]. A resistência mecânica dos corpos de prova foi determinada pela tensão de ruptura à flexão em 3 pontos, utilizando-se uma máquina de ensaios mecânicos da SHIMADZU Autograph AG-X, capacidade máxima de 50KN, o ensaio foi realizado com célula de carga de 5KN e velocidade de 0,5mm/min. Os resultados foram expressos como uma média de pelo menos oito amostras.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química do caulim, da alumina e da composição de caulim + alumina. Os principais constituintes presentes no caulim são SiO_2 e Al_2O_3 , com cerca de 45,29% e 39,43%, respectivamente. A perda de massa foi de 13,14%, geralmente relacionada a perda de água livre e adsorvida e de hidroxila. Os valores obtidos estão próximos a composição percentual teórica da caulinita reportado na literatura de 46,5% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e perda ao fogo de 13,96% [16]. Por sua vez, a alumina apresentou um elevado grau de pureza, com aproximadamente 99,8% de Al_2O_3 .

Observa-se que o caulim apresenta uma proporção $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ igual a 0,87, abaixo da composição estequiométrica da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caracterizando que se for aquecido a altas temperaturas, serão formadas outras fases além da mulita. Portanto, neste trabalho foi adicionado a alumina ao caulim buscando aumentar esse fator, que é de grande importância para a formação de uma maior quantidade da mulita [17,18]. Para a massa contendo caulim e alumina foi

observado uma proporção de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 1,32 o ideal seria em torno de 2,5, no entanto, comparando com o caulim, já houve um aumento significativo.

Na Figura 1 está ilustrado o difratograma de raios X do caulim. Pode-se observar que as principais fases cristalinas presentes na amostra são: a caulinita (JCPDS 89-6538), o quartzo (JCPDS 46-1045) e a mica (JCPDS 83-1808). O

argilomineral predominante é a caulinita (75,69%), com picos principais situados em $12,25^\circ$, $24,87^\circ$ e $38,51^\circ$. A presença de fase minoritária de mica (5,37%) foi identificada com pico principal em $8,69^\circ$. Picos característicos do quartzo (2,36%) foram encontrados em $26,65^\circ$ e $45,50^\circ$. Os dados evidenciam que o material é essencialmente caulínico, corroborando com os dados obtidos da análise química.

Tabela 1. Composição química do caulim, da alumina e da composição de caulim + alumina.

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Outros	P.F
Caulim(C)	45,29	39,43	0,45	0,73	0,74	0,22	13,14
Alumina(A)	0,04	99,80	0,05	-	0,02	0,01	0,09
C+A	37,47	49,80	0,27	0,88	-	0,03	11,55

PF: Perda ao fogo determinada com a queima a 1000°C , após secagem a 110°C .

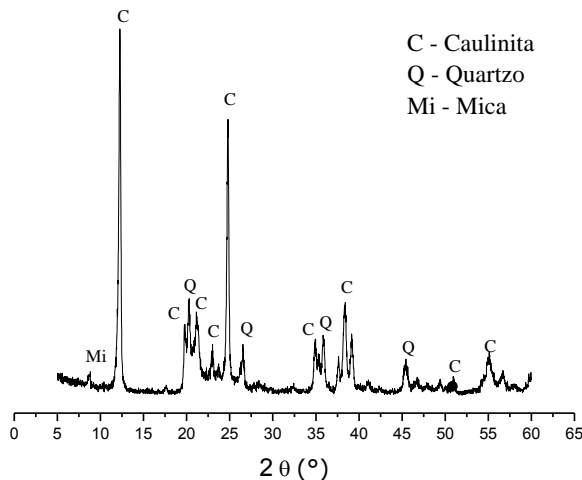


Figura 1. Curva de difração de raios-X do caulim in natura.

A distribuição do tamanho de partícula do caulim está apresentada na Figura 2. O caulim apresenta comportamento bimodal e tamanho médio de partícula de $5,34\ \mu\text{m}$, com $D_{10}=0,70\ \mu\text{m}$, $D_{50}=3,25\ \mu\text{m}$, $D_{90}=14,05\ \mu\text{m}$, apresentando uma faixa moderadamente larga de tamanho de partículas compreendida entre $0,04 - 32,58\ \mu\text{m}$.

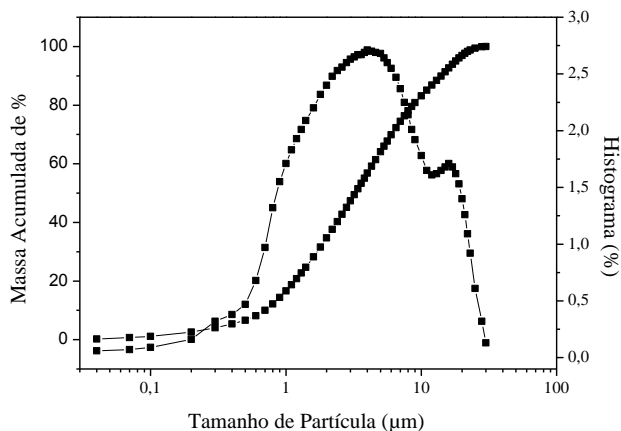


Figura 2. Distribuição granulométrica das partículas do caulim.

Na Tabela 2 estão ilustrados os resultados obtidos do ensaio da granulometria da alumina (A) sem ser submetida a moagem e submetida a moagem durante 15, 45 e 60min. De forma geral, pode-se observar que, ocorreu uma diminuição do diâmetro médio de partículas com o aumento do tempo de moagem. Para a massa submetida a 60 minutos de moagem o diâmetro para 10, 50 e 90% de massa acumulada diminuiu, observando-se uma redução de até 18, 42 e 32%, respectivamente, para o diâmetro médio a redução foi de 40%.

Tabela 2. Valores obtidos da distribuição granulométrica

Amostras	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	D_m (μm)
A	0,22	2,85	5,13	2,78
B	0,20	2,40	4,40	2,37
C	0,19	1,83	3,69	1,82
D	0,18	1,64	3,46	1,67

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados da área superficial da alumina em função do tempo de moagem. Observa-se mais uma vez que o processo de moagem foi eficiente e com o aumento no tempo de moagem obteve-se um aumento na área superficial da alumina, que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

Tabela 3. Área superficial da alumina em função do tempo de moagem.

Tempo de moagem (min)	Área superficial (m^2/g)
0	1,25
15	1,70
45	1,81
60	2,10

Segundo Kleebe e colaboradores [19] para composições contendo sílica e alumina e submetidas a altas temperaturas, o diâmetro das partículas de alumina afeta os mecanismos para formação de mulita de duas maneiras: partículas de alumina com maior área específica e raio de curvatura, favorecem a dissolução do Al na fase vítrea silicosa e reduzem as

distâncias durante o período final de formação da mulita, favorecendo a nucleação e crescimento da mulita.

Na Figura 3 estão ilustrados os resultados de difração de raios X das amostras CA, CA15, CA45, CA60, antes e após tratamento térmico à 1200, 1300 e 1400 °C, taxa de aquecimento de 5°C/min, com patamar de queima de 1h.

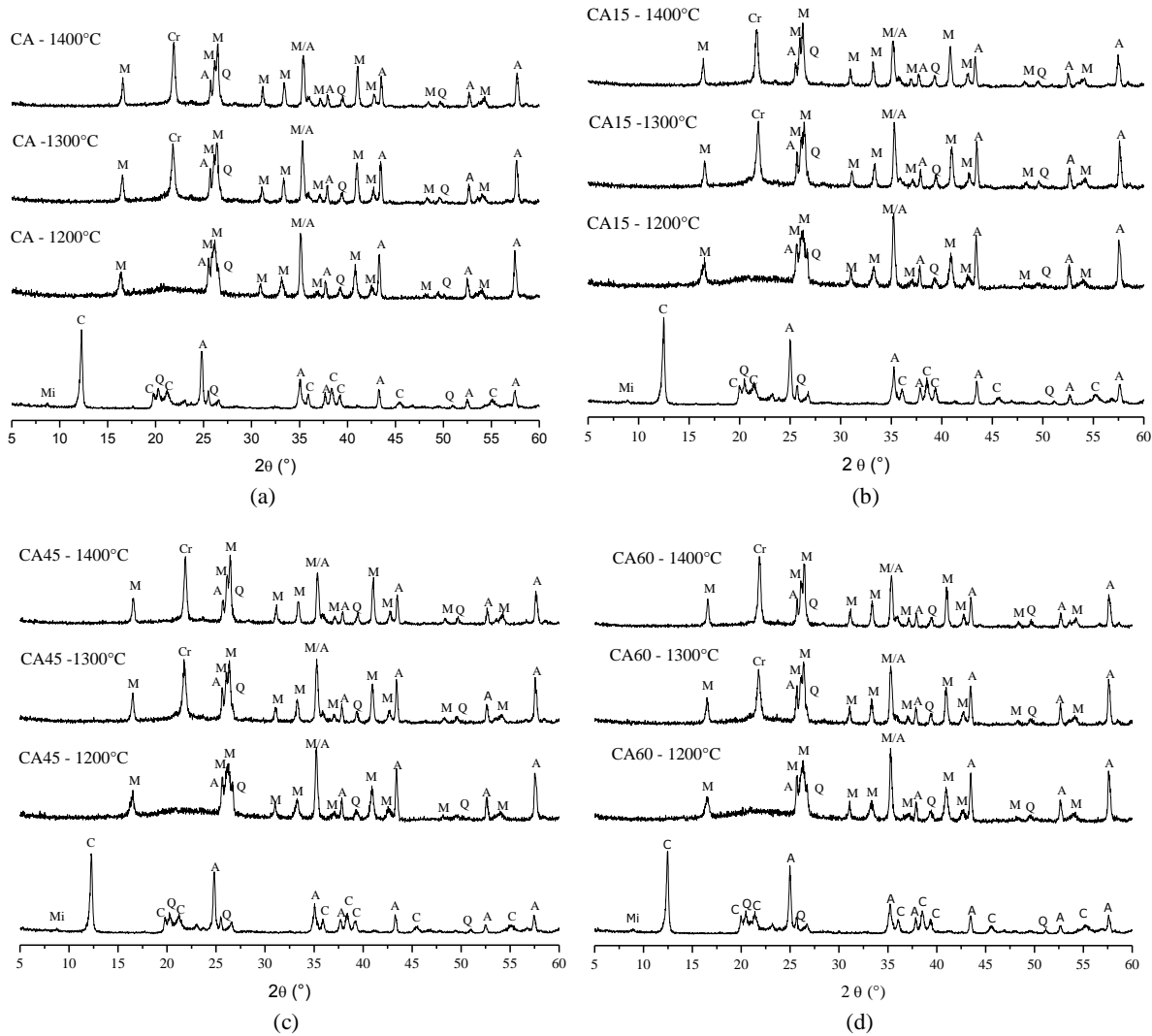


Figura 3. Curvas de difração de raios X das composições contendo caulim e alumina (M: mulita; A: alumina; Q: quartzo; C: caulinita; Mi: Mica).

As propriedades físico-químicas de massas contendo argilas como componente principal, são dependentes da presença e do conteúdo dos minerais presentes nas mesmas [10].

Antes da queima, as composições apresentaram as seguintes fases cristalinas: caulinita (JCPDS 89-6538), quartzo (JCPDS 46-1045), mica (JCPDS 83-1808) e alumina (JCPDS 10-0173).

Após o aquecimento à 1200°C foram identificados picos característicos das fases mulita (JCPDS 83-1881), quartzo (JCPDS 46-1045) e alumina (JCPDS 10-0173), sendo observado também o surgimento de uma banda na faixa de 2θ

entre 18 e 24, provavelmente, relacionada a fase amorfa rica em sílica. Nesta faixa de temperatura a mulita detectada é denominada de primária e é formada a partir das interações entre a fase rica em sílica e a alumina. A mulita primária proveniente de argilominerais possui uma composição mais rica em alumina, com composição similar a $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (mulita 2:1) [20].

Aumentando a temperatura para 1300°C, observa-se o desaparecimento da banda (2θ entre 18 e 24) e o surgimento de picos característicos da fase cristobalita, comprovando a transformação da sílica amorfa em cristobalita. Em 1400°C foi observado que a intensidade dos picos de alumina diminui

significativamente, comportamento semelhante foi observado em trabalhos desenvolvidos por outros pesquisadores [21] e a intensidade dos picos de mulita aumentou.

Na Tabela 4 estão ilustrados os resultados obtidos da retração linear, da densidade, porosidade aparente e absorção de água das amostras submetidas a tratamento térmico de 1200, 1300, 1400°C.

Tabela 4. Resultados das propriedades físico-mecânicas das amostras sinterizadas.

Amostras	Temperatura de sinterização (°C)	RT (%)	DA (g/cm ³)	AA (%)	PA (%)
CA	1200	5,08±0,21	1,84±0,02	20,20±0,09	36,85±0,50
	1300	8,59±0,11	2,09±0,04	13,63±0,42	28,37±0,40
	1400	10,25±0,07	2,20±0,03	10,88±0,60	24,22±0,60
CA15	1200	5,75±0,08	1,92±0,02	18,18±0,44	34,37±0,68
	1300	10,12±0,26	2,14±0,01	12,43±0,33	26,60±0,70
	1400	11,52±0,27	2,27±0,06	9,50±0,27	21,40±0,72
CA45	1200	5,81±0,12	1,93±0,02	18,14±0,31	34,24±0,88
	1300	10,13±0,33	2,15±0,04	12,24±0,24	26,29±0,71
	1400	11,53±0,30	2,28±0,04	9,40±0,56	20,89±0,82
C60	1200	5,49±0,11	1,85±0,05	19,87±0,40	36,25±0,97
	1300	9,01±0,32	2,13±0,04	12,91±0,29	27,86±1,37
	1400	10,64±0,12	2,25±0,03	10,15±0,34	22,77±0,37

RT = retração linear; DA = densidade aparente AA = absorção de água; PA = porosidade aparente.

A retração linear e a densidade aparente aumentaram com a elevação da temperatura de queima até a máxima temperatura de 1400°C. O aumento na densificação está possivelmente associado ao aumento de temperatura de sinterização, que favorece a formação da fase líquida [22], contribuindo para a difusão dos átomos de Si, Al e O.

As amostras obtidas com as composições contendo alumina submetida a 15 e 45 minutos de moagem (CA15 e CA45) apresentaram maior retração linear e densidade aparente, o que provavelmente está relacionado ao melhor empacotamento das partículas e maior área de contato, favorecendo a cinética das reações e a difusão atômica. Em relação aos resultados obtidos da porosidade e absorção de água das amostras em estudo, observa-se que o aumento da temperatura de sinterização resultou em uma redução da porosidade aparente e da absorção de água, os resultados corroboram com os dados apresentados anteriormente.

Na Figura 4 esta ilustrada a variação da tensão de ruptura à flexão em função da temperatura de sinterização para as composições estudadas. De uma forma geral, observa-se um aumento da tensão de ruptura com o aumento da temperatura de sinterização para todas as amostras, destacando-se as obtidas com as massas CA15 e CA45, que também apresentaram menor porosidade. As propriedades mecânicas dos materiais sinterizados são influenciadas pela porosidade e características microestruturais [23]. A mulita favorece um aumento na resistência mecânica, pois desempenha um papel estruturante em corpos cerâmicos [24]. Essa melhoria também

pode estar relacionada a diferença do coeficiente de expansão térmica entre a matriz vítrea e as partículas dispersas, tais como quartzo e mulita [25], originando tensão de compressão na fase vítrea [26].

Observa-se também que, a incorporação da alumina submetida ao processo de moagem acarretou um aumento na tensão de ruptura até o tempo de 45 minutos, para 60 minutos a resistência mecânica diminuiu. Segundo Temuujin e colaboradores [27] a temperatura de formação de mulita obtida a partir de composições contendo alumina e quartzo é em aproximadamente 1200°C e o aumento da reatividade dos pós é mais favorecida devido às ligações entre Si-O-Al, relacionado a melhor homogeneidade, do que a diminuição da área superficial proveniente do processo de moagem. Provavelmente, a alumina submetida ao tempo de 60 minutos apresentou menor homogeneidade, devido ao maior percentual de partículas finas, o que pode ter comprometido a difusão, formação das ligações que favorecem a intensificação da fase mulita. Segundo Chen [28] a homogeneidade e a difusão dos elementos reativos, como Al³⁺, Si⁴⁺ e O²⁻, tem uma função importante na formação e crescimento de grãos da mulita.

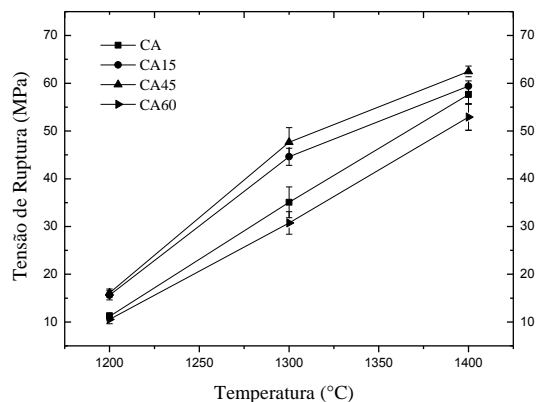


Figura 4. Tensão de ruptura em função da temperatura de sinterização.

Conclusões

Após a análise dos resultados, pode-se verificar que: o processo de moagem foi efetivo e proporcionou a redução das partículas da alumina; a mistura do caulim com a alumina, submetida à moagem até 45 minutos, e submetida a aquecimento favoreceu a formação e o aumento da quantidade da fase mullita, proporcionando melhoria nas propriedades analisadas; no entanto, para a alumina submetida a 60 minutos de moagem, houve uma redução no tamanho de partícula, no entanto, quando misturada com o caulim não apresentou o desempenho esperado, provavelmente seria necessário um tempo de mistura maior, para melhorar a homogeneidade da massa, favorecendo as reações com o aumento da temperatura.

O trabalho evidencia a importância do controle do tamanho das partículas, do processo de homogeneização e da temperatura de sinterização no processo de síntese da mullita.

Referências

- [1] H. Schneider, K. Okada and J. A. Pask, Mullite and Mullite Ceramics. J. Wiley and Sons, Chichester, UK 1994, pp. 105-168.
- [2] Rehak, P., Kunath-fandrei, G., Losso, P., Hildmann, B., Schneider, H. C. Study of the Al Coordination in Mullites with Varying Al:Si Ratio by 27 Al NMR Spectroscopy and X-Ray Diffraction. American Mineralogist, 83, 1266-1276, 1998.
- [3] Aksay, I., Dabbs, D. M., Sarykaya, M. Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications. Am. Ceram. Soc. 74, 2343-2358, 1991.
- [4] Schneider, H., Schreuer, J., Hildmann, B. Structure and properties of mullite- review. Journal of the European Ceramic Society 28, 329-324, 2008.
- [5] Pani, S., Sahoo, R. K., Dash, N., Singh, S. K., Mohapatra, B. K. Cost effective and minimal time synthesis of mullite from a mine waste by thermal plasma process. Advanced Materials Letters 6, 318-323, 2015.
- [6] Schneider, H., Fischer, R. X., Schreuer, J. Mullite: Crystal Structure and Related Properties. Journal of the American Ceramic Society. 98, 2948-2967, 2015.
- [7] Esharghawi, A., Penot, C., Nardou, F. Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders. Journal of the European Ceramic Society, 29, 31-38, 2009.
- [8] Aripin, H., Mitsudo, S., Prima, E. S., Sudiana, L. N., Kikuchi, H., Sano, S., Sabchevsky, S. Crystalline mullite formation from mixtures of alumina and a novel material-Silica xerogel converted from sago waste ash Ceramics International, 41, 6488-6497, 2015.
- [9] Elmas, E., Yildiz, K., Toplan, N., Toplan, H.O. The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite-alumina ceramic system. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 108, 1201-1206, 2012.
- [10] Tamborenea, S., Mazzoni, A. D., Aglietti, E. F. Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis, thermochimica Acta, 411, 219-224, 2004.
- [11] Lima, P. T., Bertran, C. A., Thim, G. P., Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mullita e cordierita. Química Nova, 21, 608-613, 1998.
- [12] Menezes, R. R., Fagury-Neto, E., Fernandes, E. M. C., Souto, P. M., kiminami, R. H. G. A. Obtenção de mullita porosa a partir da sílica da casca de arroz e do acetato de alumínio. Cerâmica, 54, 245-252, 2008.
- [13] Santana, L. N. L., Gomes, J., Neves, G. A., Lira, H. L., Menezes, R. R., Segadães, A. M. Mullite formation from bentonites containing kaolinite: Effect of composition and synthesis parameters, Applied Clay Science, 87, 28-33, 2014.
- [14] Kool, A., Thakur, P., Bagchi, B., Hoque N. A., Das, S. Mechanical, dielectric and photoluminescence properties of alumina mullite composite derived from natural Ganges clay. Applied Clay Science, 114, 349-358, 2015.
- [15] Mazzoni, A. D., Aglietti, E. F., Pereira, E. Preparation of Spinel Powders at low temperature by mechanical activation, Latin. Am. Res, 21, 8-63, 1991.
- [16] Santos, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas, 2nd Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, (1992) 59.
- [17] Ganesh, I., Ferreira, J. M. F. Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure off mullite aggregates. Ceramics International, 35, 2007-2015, 2009.
- [18] Magliano, M. V. M., Pandolfelli, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão. Cerâmica, 56, 368-375, 2010.
- [19] Kleebe, H. J.; Siegelin, F.; Straubinger, T.; Ziegler, G. Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder mixtures to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, p. 2521-2533, 2001.

- [20] Lee, W. E.; Iqbal, Y. Influence of mixing on mullite formation in Porcelain, *J. of Euro. Ceram.* V. 21, p. 2583-2586.21, 2001.
- [21] Sahnoune, F., Chegaar, M., Saheb, N., Goeuriot, P., Valdivieso, F. *Applied Clay Science* 38, (2008) 304.
- [22] Amrane, B.; Ouedraogo, E.; Mamen, B.; Djaknoun, S.; Mesrati, N. Experimental Study of the Thermo-Mechanical Behaviour of Alumina-Silicate Refractory Materials Based on a Mixture of Algerian Kaolinitic Clays. *Ceramics International*, 37, 3217- 3227, 2011.
- [23] Deniel, S., Tessier-Doyen, N., Dublanche-Tixier, C., Chateigner, D., Blanchart, P. Processing and characterization of textured mullite ceramics from phyllosilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2427-2434, 2010.
- [24] Prado, A. C. A., Zanardo, A., Moreno, M. M. T., Menegazzo, A. P. M. Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas. *Cerâmica*, 54, 7-20, 2008.
- [25] Schneider, H., Eberhard, E. Thermal Expansion of Mullite. *Journal of the American Ceramic Society*. 73, 2073-2076, 1990.
- [26] Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M. A., Fernandez, J. F. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 4065-4069.
- [27] Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K. J. D. Formation of Mullite from Mechanochemically Activated Oxides and Hydroxides. *Journal of the European Ceramic Society* 18, 831-835. 1998.
- [28] Chen, Y., Wang, M., Hon, M. Kinetics of secondary mullite formation in kaolin–Al₂O₃ ceramics. *Scripta Materialia* 51, 231-235, 2014.