

Preparação de membranas cerâmicas tubulares utilizando caulim e alumina como principais matérias-primas

L. K. S. Lima^{1*}; H. K. B. Dantas²; L. N. L. Santana¹; H. L. Lira¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande – PB, 58429-900

²Graduação em Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário, Campina Grande - PB, 58429-900.

*lizandralima15@gmail.com

(Recebido em 10/12/2018; aceito em 23/01/2019)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

As membranas cerâmicas apresentam propriedades que proporcionam alto desempenho em processos de filtração, no entanto, o custo de produção ainda é alto. Buscando atender uma demanda atual, este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas contendo como principal componente o caulim, visando produzir membranas tubulares. A definição da quantidade dos componentes (caulim e alumina) na massa foi estabelecida considerando a estequiometria da mulita. O carboximetilcelulose de sódio foi adicionado para melhorar a plasticidade e atuar como agente formador de poros. Para a conformação das membranas foi utilizado o processo de extrusão, as quais foram secas e submetidas à queima nas temperaturas de 1100, 1200 e 1300°C. Em seguida, foram analisadas as propriedades microestruturais, físicas, mecânicas e de fluxo. As membranas com 2% de aditivo apresentaram, maior quantidade da fase mulita, maior grau de cristalinidade, menor porosidade, maior resistência mecânica e melhor propriedade de fluxo.

Palavras-chave: Caulim; Membranas; Cerâmicas porosas; Mulita.

Abstract

Ceramic membranes present properties that provide high performance in filtration processes. However, the production cost is still high. Seeking to meet a current demand, this study aimed to develop ceramic masses containing kaolin as main component, in order to produce tubular membranes. The definition of components amount (kaolin and alumina) in the mass was established considering the mullite stoichiometry. Sodium carboxymethylcellulose was added to improve the plasticity and act as a pore forming agent. For membranes conformation, the extrusion process was used, which were dried and submitted to burning at temperatures of 1100, 1200 and 1300°C. Then, the microstructural, physical, mechanical, and flow properties were analyzed. Membranes with 2% of additive presented higher amount of mullite phase, higher degree of crystallinity, lower porosity, higher mechanical strength and better flow properties.

Keywords: Kaolin; Membranes; Porous ceramics; Mullite.

1. Introdução

Membranas cerâmicas são bastante utilizadas tanto para a purificação de água potável como para o tratamento de águas residuais industriais contendo poluentes orgânicos e inorgânicos [1]. Além destas aplicações abrangem também processos de dessalinização de águas, separação de gás, procedimentos biomédicos, têxteis e químicos [2-7].

A utilização de matérias-primas naturais na fabricação de membranas cerâmicas é vista como uma alternativa economicamente viável, pois atualmente são fabricadas com matérias-primas de elevado custo e necessitam de queimas em temperaturas relativamente altas. Além disso, a utilização de minerais naturais que sofrem transformações de fases durante a queima, resulta em materiais cerâmicos com estabilidade química,

dimensional, alta durabilidade e resistência a altas temperaturas e pressões [2, 4, 8-11].

O caulim tem sido considerado a matéria-prima mais adequada para a fabricação de membranas cerâmicas de baixo custo [1, 12]. E também é muito pesquisado em processos para obtenção de mulita [13-15], que é uma das fases que surge após o aquecimento em altas temperaturas, sendo uma das mais adequadas para a produção de cerâmica porosa, devido as suas excelentes propriedades, tais como: estabilidade a elevadas temperaturas, boas propriedades mecânicas e baixo coeficiente de expansão térmica [16-19].

A produção de cerâmicas porosas, visando sua aplicação em membranas cerâmicas, a partir de caulim requer uma abordagem diferente, uma vez que o mesmo possui uma quantidade maior de óxido de silício em relação ao óxido de alumínio (Al_2O_3) na sua composição

química, tornando-se necessária à inserção de precursores ricos em Al_2O_3 nas massas cerâmicas para que a sílica em excesso seja consumida na sinterização sem preencher a porosidade da matriz cristalina, proporcionando um aumento da quantidade de fase mulita formada, que irá contribuir para melhores propriedades do produto final [18, 20-24].

Entre as abordagens para se produzir membranas cerâmicas porosas a incorporação de compostos orgânicos como agentes formadores de poros é um dos métodos mais amplamente utilizados. Neste método, os aditivos se decompõem durante a fase de sinterização, deixando poros de diferentes formas e tamanhos que estão relacionados com os tamanhos das partículas dos agentes orgânicos. Contudo, o controle do processamento é de fundamental importância, para que as propriedades mecânicas do material não sofram perdas significativas devido à estrutura porosa [25]. Neste sentido, um dos aditivos que pode ser utilizado como agente formador de poros é o carboximetilcelulose de sódio (CMC).

Nos últimos anos, pesquisas na área de cerâmicas porosas têm sido intensificadas com o objetivo de melhorar cada vez mais as suas características para aplicações específicas. Membranas ou suportes porosos obtidos através de matérias-primas naturais foram recentemente desenvolvidos por vários pesquisadores utilizando diferentes tipos de agentes formadores de poros [4, 10, 26-29]. No entanto, a literatura não apresenta relatos sobre a incorporação de carboximetilcelulose de sódio as massas cerâmicas com tal finalidade.

Considerando os potenciais benefícios da produção de membranas a partir de matérias-primas de baixo custo, este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas que foram empregadas na fabricação de cerâmicas porosas, visando a sua aplicação em membranas tubulares, utilizando caulim, alumina e aditivo orgânico como agente formador de poros.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram caulim, fornecido pela empresa Rocha Pasin Ind. Extrativa de Minérios Ltda, alumina, cedida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil e carboximetilcelulose de sódio (CMC) fornecido pela Denver Especialidades Químicas.

Inicialmente, as matérias-primas, caulim (C) e alumina (A), foram submetidas às análises química por fluorescência de raios X (EDX, 720) e granulométrica por via úmida em granulômetro a laser (Cilas, modelo 1064). Em seguida, foi definido o percentual de cada precursor adicionado a composição, considerando a estequiometria da mulita como um referencial, ponderando unicamente os percentuais de SiO_2 e Al_2O_3 . A composição formulada (denominada CA) foi submetida às análises química e granulométrica.

Para definir a quantidade de água necessária para a conformação das massas foi utilizado o método de Casagrande para a determinação do limite de liquidez

(seguindo a norma NBR-6459/ABNT) e limite de plasticidade (seguindo a norma NBR-7180/ABNT) das composições. Foram preparadas cinco amostras para cada parâmetro, as quais foram secas em estufa por 24 horas à $110^\circ C$.

As massas preparadas para a extrusão foram definidas como CA1 e CA2, onde foram incorporados os percentuais de 1 e 2% de CMC, respectivamente. As composições foram previamente misturadas em moimho de bolas por 24 horas e, em seguida, foi adicionada a quantidade adequada de água até a obtenção de uma massa homogênea com plasticidade e umidade adequadas ao processo de extrusão. A conformação da massa cerâmica foi feita em extrusora a vácuo (Sew do Brasil Ltda) do tipo FZ52M6 com matriz anelar, de forma que as peças extrudadas adquiriram formato tubular. As membranas extrudadas foram cortadas com comprimento de aproximadamente 80 mm e secas em estufa à $110^\circ C$ por 24 horas. Após este processo, as peças cerâmicas foram e submetidas à queima nas temperaturas de 1100, 1200 e $1300^\circ C$ com taxa de aquecimento de $3^\circ C/min$ e tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos.

Após o tratamento térmico, as fases formadas foram analisadas, para tanto utilizou-se um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, com radiação $CuK\alpha$ ($40KV/30mA$), passo de $0,02^\circ$, e ângulo de varredura de 5 a 60° . As fases cristalinas foram identificadas e quantificadas usando o método padrão interno e a relação I/I_{cor} apresentada nos cartões padrão JCPDS. O cálculo foi realizado utilizando o programa de software PCPDFWIN.

Posteriormente, foram avaliadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear, porosidade aparente, fluxo e resistência mecânica. Os parâmetros de absorção de água e porosidade aparente foram determinados seguindo o princípio de Arquimedes. Já a retração linear foi medida com base na dimensão das membranas cerâmicas antes e após a queima. Posteriormente, as membranas foram submetidas à análise de fluxo com água destilada sob pressões de 1, 2 e 3 Bar. A coleta do permeado de água foi realizada num intervalo de 3 minutos, até que o fluxo atingisse um valor constante. Para avaliar a resistência mecânica foi empregado o ensaio de ruptura à flexão em 3 pontos dos tubos, utilizando uma máquina de ensaios mecânicos da SHIMADZU (modelo Autograph AGX) com carga máxima de 50 KN e velocidade de carga de 0,5 mm/min.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a composição química das matérias-primas caulim e alumina.

Os principais constituintes do caulim foram óxido de silício (45,13%) e óxido de alumínio (38,93%), a relação alumina/sílica foi de 0,86. Como visto em outros estudos [30, 31], observa-se o excesso de sílica em relação à proporção estequiométrica da mulita, que pode caracterizar a formação de fases como a cristobalita em altas temperaturas. Além dos principais componentes

comuns em caulins (SiO₂ e Al₂O₃), os óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O) e magnésio (MgO) também estão presentes, com teores de 0,37%, 1,03% e 0,76%, respectivamente, os quais são significativos para o processo de síntese da mulita em temperaturas mais baixas, pois irão favorecer o processo de difusão devido a formação da fase líquida [32, 33]. A perda de massa foi de 13,64%, que está relacionada às perdas de água adsorvida e hidroxilas dos argilominerais.

Tabela 1. Dados da composição química (% em massa) das matérias-primas.

Matérias-primas	Composição Química								PF*
	Óxidos (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	BaO	MnO	Outros	
C	45,13	38,93	1,03	0,76	0,37	0,04	0,02	0,09	13,64
A	0,32	99,58	---	---	0,04	---	---	0,06	---

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

A alumina apresentou um elevado grau de pureza, com teor de Al₂O₃ de 99,58% e 0,42% de impurezas, o que faz deste mineral um excelente precursor para proporcionar maior relação alumina/sílica em composições contendo argilominerais destinadas a obtenção de fases importantes como a mulita.

A partir da composição química das matérias-primas, considerando a estequiometria da mulita, foram estabelecidos os seguintes percentuais para a massa cerâmica: 79,3% de caulim e 20,7% de alumina.

Após a formulação da massa (CA), também foi analisado a composição química da mesma (Tabela 2) que apresentou 54,64% de Al₂O₃, 44,12% de sílica, contribuindo para obter uma maior relação Al₂O₃/SiO₂ no valor de 1,24, o qual é mais próximo do valor ideal para a formação desta fase que é 2,54, de acordo com a estequiometria da mulita (3Al₂O₃·2SiO₂) [34]. Os óxidos de ferro, potássio e manganês apresentaram teores de 0,31, 0,88 e 0,02%, respectivamente. A perda ao fogo foi de 5,56%.

Tabela 2. Diâmetros de partículas do caulim, da alumina e da composição CA.

Matérias-primas/composição	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _m (µm)
C	0,72	3,19	14,71	5,55
A	0,22	2,77	5,13	2,77
CA	0,60	2,89	11,61	4,54

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos na análise granulométrica das matérias-primas e da composição CA. A alumina exibiu uma granulometria bem inferior ao caulim, apresentando diâmetro médio 50% menor. Os diâmetros para 10, 50 e 90% de massa acumulada para CA foram de 0,60, 2,89 e 11,61µm, respectivamente. O elevado teor de partículas finas indica que a cinética das reações será favorecida em função da maior área e energia superficial [19, 35].

A partir do ensaio de plasticidade pode-se determinar que a quantidade de água necessária para a conformação das membranas cerâmicas foi de

aproximadamente 32%. Resultados similares também foram utilizados por Shokrkar, Salahí [36] que prepararam com sucesso membranas cerâmicas a partir de caulim e pó de α-alumina, as quais foram utilizadas para o tratamento de águas residuais oleosas. Os valores de limite de liquidez e índice de plasticidade foram de 45,08 e 8,75%, respectivamente.

A Figura 1 apresenta os espectros de difração de raios-X de CA1 e CA2 após tratamento térmico de 1100 a 1300°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min e tempo de permanência na temperatura máxima de 60 minutos.

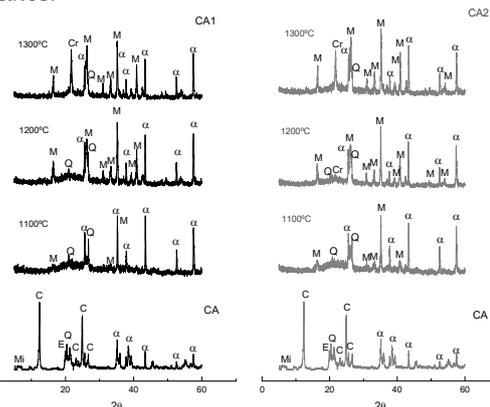


Figura 1- Espectros de difração de raios X da composição CA pura e das composições CA1 e CA2 sinterizadas nas temperaturas de 1100, 1200 e 1300°C. (Mi: Mica; E: Esmectita; C: Caulinita; Q: Quartzo; α: α-alumina; M: Mulita; Cr: Cristobalita).

Na temperatura de 1100°C pode-se observar as fases mulita (JCPDS 79-1276), α-alumina (JCPDS 10-0173) e quartzo (JCPDS 46-1045). Segundo a literatura, nesta faixa de temperatura a mulita derivada da caulinita apresenta maior teor de alumina, com composição próxima de 2Al₂O₃·SiO₂ (mulita 2:1), a qual é denominada de mulita primária [31, 33, 37]. O aumento da temperatura aumentou a intensidade dos picos de mulita e diminuiu a dos picos de α-alumina e quartzo. A sílica (SiO₂) presente nas formulações experimentou transformações durante a queima. O excesso de sílica se encontra na forma de quartzo à 1100°C para ambas as composições. Observa-se para a composição CA2, que à 1200°C o quartzo se decompõe parcialmente em sílica amorfa que posteriormente se cristaliza em cristobalita (JCPDS 82-0512) à medida que a temperatura aumenta. Na composição CA1, esse fenômeno acontece em temperaturas acima de 1200°C e é observado em 1300°C. O mecanismo de crescimento de mulita aconteceu provavelmente através do surgimento da fase líquida rica em sílica, favorecida pelo aumento da temperatura e pela presença de impurezas que contribuem para reduzir a temperatura de formação dessa fase líquida durante a sinterização. Isto promove um aumento na taxa de dissolução de alumina (Al₂O₃) na fase líquida, onde íons Al reagem em maiores proporções com íons Si da fase amorfa rica em sílica (SiO₂), favorecendo assim uma maior formação de mulita [21, 38]. Este comportamento também foi observado por Xu, Xi [32], Gonçalves, Silva

[34] e Ma, Ye [19] que usaram caulins em suas formulações.

Tabela 3. Dados (em %) da quantificação das fases mineralógicas formadas nas membranas após sinterização.

Membranas -temperaturas	α -alumina	Mulita	Quartzo	Cristobalita	Cristalinidade
CA1-1100°C	59,56	7,72	7,20	---	74,44
CA1-1200°C	33,86	32,20	4,48	---	70,53
CA1-1300°C	31,51	42,38	2,79	5,28	81,96
CA2-1100°C	50,74	16,61	7,96	---	75,31
CA2-1200°C	35,24	33,19	5,74	0,42	74,58
CA2-1300°C	32,69	42,43	3,17	4,00	82,27

A Tabela 3 apresenta os dados de quantificação das fases mineralógicas presentes na estrutura das membranas. Observa-se que, à 1100°C, a composição CA2 apresentou uma maior quantidade de fase mulita formada (16,61%) do que a composição CA1 (7,72%). Com o aumento da temperatura, observa-se a decomposição parcial das fases α -alumina e quartzo. Em 1300°C nota-se que ocorreu formação da cristobalita (5,28%) na composição CA1, no entanto, na composição CA2, esta fase começou a se formar em 1200°C com um percentual de 0,42% e em 1300°C atingiu o percentual de 4%.

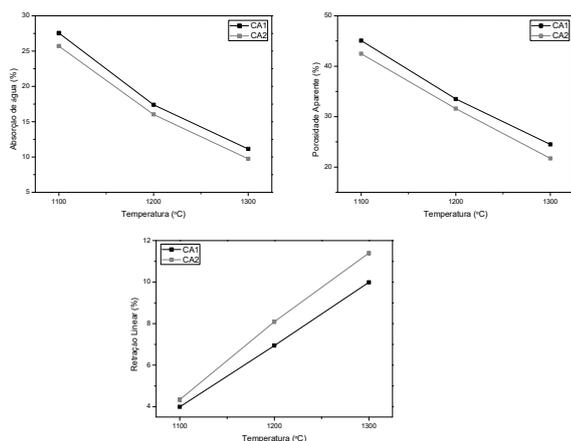


Figura 2- Gráficos de absorção de água, porosidade aparente e retração linear em função da temperatura das membranas cerâmicas.

A Figura 2 apresenta os dados de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e retração linear (RL), após sinterização, das membranas cerâmicas preparadas com 1 e 2% de CMC.

Pôde-se constatar uma diminuição nos valores de AA com o aumento da temperatura, observando-se uma redução de aproximadamente 60 e 62% entre 1100 e 1300°C para CA1 e CA2, respectivamente. Este efeito está relacionado ao aumento do contato entre as partículas, formando uma estrutura mais densificada, resultando na diminuição da absorção de água [12]. Este comportamento também foi observado por Sahraoui, Belhouchet [18] que caracterizaram corpos de prova obtidos a partir de uma mistura de caulim e pó de alumínio.

A porosidade aparente das membranas diminuiu com o aumento da temperatura, isto ocorre porque o aumento da temperatura provoca a redução na viscosidade da fase líquida, pela qual o fluxo viscoso é acelerado e, conseqüentemente, ocorre o preenchimento de alguns poros [2, 11, 24, 39]. Observou-se que à 1100°C a porosidade das membranas era de 45,1% para a CA1 e 42,5% para a CA2, indicando que nesta faixa de temperatura o processo de fechamento dos poros ainda estava sendo iniciado. No entanto, a PA diminuiu de 33,5 para 25,5% e de 31,6 para 21,7% quando a temperatura de sinterização aumentou de 1200 para 1300°C nas membranas de composição CA1 e CA2, respectivamente.

A retração linear das membranas cerâmicas tendeu a aumentar com a temperatura. Isto está relacionado com o grau de densificação que influencia diretamente na estrutura [33]. Observou-se que à 1100°C houve uma pequena alteração na retração nas membranas (aproximadamente 4% para ambas as composições). Contudo, acima desta temperatura ocorreram mudanças mais significativas na retração, as membranas de composição CA1 e CA2 atingiram, aproximadamente, 10 e 11% de retração após sinterização à 1300°C, respectivamente.

A Figura 3 apresenta o módulo de ruptura à flexão das membranas em função das diferentes temperaturas de sinterização.

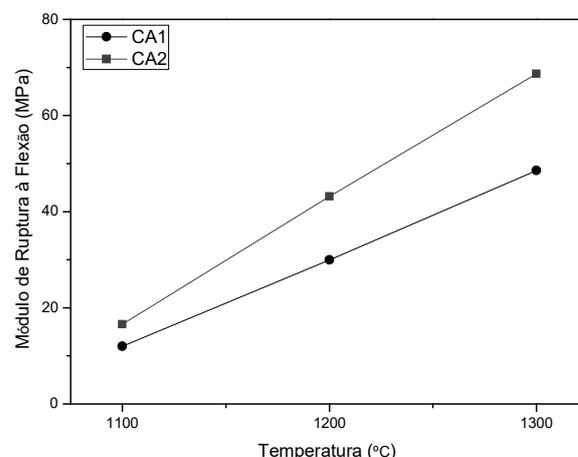


Figura 3- Gráfico do módulo de ruptura à flexão das membranas cerâmicas em função das temperaturas de sinterização.

A resistência à flexão aumentou ligeiramente à medida que a temperatura de sinterização foi elevada, para ambas as composições. Isto pode ser atribuído a maior quantidade de fases cristalinas como a mulita, que é uma das principais fases responsáveis pela resistência mecânica de materiais cerâmicos [22, 40]. Além disso, o aumento da temperatura de sinterização foi acompanhado por um fenômeno de densificação e, conseqüentemente, um aumento na resistência à flexão.

Quando se considera a mesma temperatura de sinterização das membranas, a maior resistência mecânica foi observada para as membranas de composição CA2, provavelmente, o maior teor de CMC

melhorou a plasticidade da massa, favorecendo a conformação e diminuindo a quantidade de defeitos que poderiam estar presentes na membrana. De acordo com o gráfico, o módulo de ruptura a flexão das membranas aumenta de 12,01 para 48,57 MPa na membrana de composição CA1 e de 16,56 para 68,67 Mpa na membrana de composição CA2, quando a temperatura de sinterização aumenta de 1100 para 1300°C, isto corresponde a aproximadamente 305 e 315% de aumento para as composições CA1 e CA2, respectivamente. Como já abordando inicialmente, as fases cristalinas e a redução da porosidade têm influência direta no comportamento mecânico dos materiais cerâmicos.

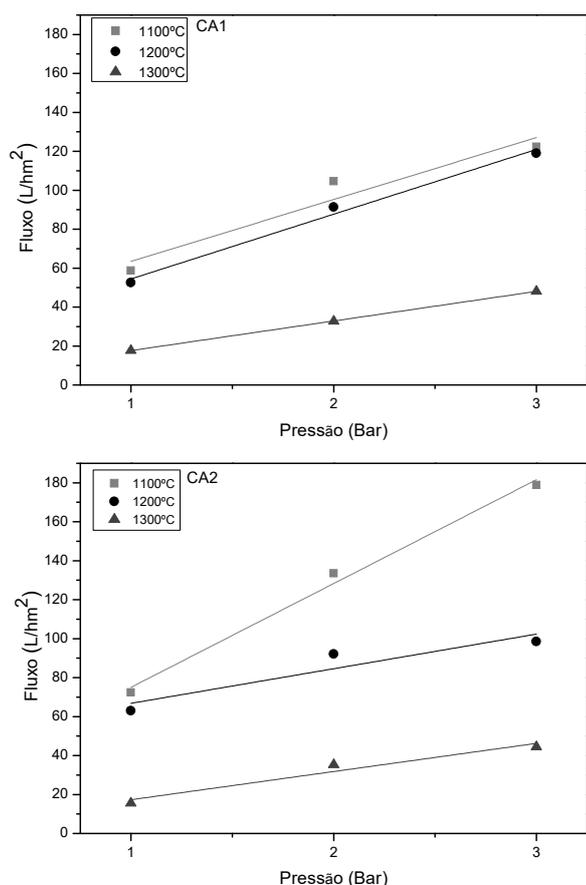


Figura 4- Gráfico de fluxo em função da pressão das membranas cerâmicas.

A Figura 4 representa o fluxo permeado médio de água destilada através das membranas em função da pressão aplicada. Pode-se observar que, quanto maior a pressão utilizada, maior o fluxo de água através das amostras, o que está de acordo com a lei de Darcy [41]. As membranas sinterizadas à 1100 e 1200°C exibiram fluxo permeado relativamente alto devido às porosidades mais elevadas, enquanto as membranas sinterizadas a 1300°C apresentaram fluxos de água mais baixos em consequência de sua baixa porosidade.

As membranas com 2% de CMC (composição CA2) apresentaram maior fluxo permeado do que as membranas com 1% de CMC (composição CA1) em todas as temperaturas, embora não tenha sido

identificada uma variação significativa das propriedades físicas. O maior valor médio de fluxo para a pressão constante de 3 bar foi de 122,4 L/hm² para CA1 e 178,9 L/hm² para CA2. Por outro lado, o menor valor médio de fluxo foi de 17,7 e 15,6 L/hm² para as composições CA1 e CA2, respectivamente, sinterizadas à 1300°C submetidas a uma pressão de 1 bar. As curvas de ambas as composições são lineares e suas permeabilidades foram iguais a 31,8; 33,5 e 15,2 L/hm²bar para CA1 e 53,3; 17,8 e 14,5 L/hm²bar para CA2, que representam, respectivamente, os valores das membranas sinterizadas à 1100, 1200 e 1300°C. O comportamento da permeabilidade segue um padrão de diminuição acentuada com o aumento da temperatura, e as variações nela estão relacionadas com as propriedades estruturais intrínsecas da membrana [4].

Conclusões

Este estudo teve como objetivo desenvolver massas cerâmicas contendo como principal componente o caulim, visando aplicação em membranas tubulares. Os resultados indicaram que: houve significativa formação da fase cristalina almejada, mulita, para a sinterização realizada nas temperaturas de 1200 e 1300°C; foi observado maior porosidade e maior absorção de água para as temperaturas de 1100 e 1200°C, sendo este comportamento mais significativo para a composição contendo menor teor de aditivo; com relação a resistência à flexão, houve uma melhoria para as temperaturas mais altas. Os maiores valores de fluxo permeado, com água destilada, foram observados para a pressão de 3 bar, as membranas sinterizadas à 1100 e 1200°C exibiram expressivas capacidades de fluxo.

As membranas com maior quantidade de carboximetilcelulose de sódio apresentaram maior capacidade de fluxo, assim como, maior módulo de resistência a flexão para todas as temperaturas analisadas. Isto pode ser atribuído à contribuição do aditivo no processo de conformação, o que provavelmente diminuiu a presença de defeitos na estrutura dos tubos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Tecnologia dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Referências

- [1] Oun, A., Tahri, N., Mahouche-Chergui, S., Carbonnier, B., Majumdar, S., Sarkar, S., Sahoo, G. C., Ben Amar, R. Tubular ultrafiltration ceramic membrane based on titania nanoparticles immobilized on macroporous clay-alumina support: Elaboration, characterization and application to dye removal. *Separation and Purification Technology*, 188, 126-33, 2017.
- [2] Chaves, A., Lira, H., Neves, G., Silva, F., Lima, R., França, K. Obtenção e caracterização de membranas cerâmicas tubulares a partir de massas incorporadas com argila, caulim e quartzo (Preparation and characterization

of tubular ceramic membranes using mass incorporated with clay, kaolin and quartz). *Cerâmica*, 59, 192-7, 2013.

[3] Kumar, R. V., Ghoshal, A. K., Pugazhenth, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, 490, 92-102, 2015.

[4] Bouazizi, A., Breida, M., Karim, A., Achiou, B., Ouammou, M., Calvo, J. I., Aaddane, A., Khiat, K., Younssi, S. A. Development of a new TiO₂ ultrafiltration membrane on flat ceramic support made from natural bentonite and micronized phosphate and applied for dye removal. *Ceramics International*, 43, 1479-87, 2017.

[5] Zhu, Z., Wei, Z., Sun, W., Hou, J., He, B., Dong, Y. Cost-effective utilization of mineral-based raw materials for preparation of porous mullite ceramic membranes via in-situ reaction method. *Applied Clay Science*, 120, 135-41, 2016.

[6] Tosti, S., Bruni, G., Incelli, M., Santucci, A. Ceramic membranes for processing plasma enhancement gases. *Fusion Engineering and Design*, 124, 928-33, 2017.

[7] Barbosa, A., Rodrigues, M. Estudo da temperatura de sinterização da γ -alumina utilizada na obtenção da membrana inorgânica MCM-22. In: 60^o Congresso Brasileiro de Cerâmica; 15-18 de Maio de 2016; Águas de Lindóia-SP; 2016.

[8] Jeong, Y., Lee, S., Hong, S., Park, C. Preparation, characterization and application of low-cost pyrophyllite-alumina composite ceramic membranes for treating low-strength domestic wastewater. *Journal of Membrane Science*, 536, 108-15, 2017.

[9] Sarkar, S., Bandyopadhyay, S., Larbot, A., Cerneaux, S. New clay-alumina porous capillary supports for filtration application. *Journal of membrane science*, 392, 130-6, 2012.

[10] Arzani, M., Mahdavi, H. R., Bakhtiari, O., Mohammadi, T. Preparation of mullite ceramic microfilter membranes using Response surface methodology based on central composite design. *Ceramics International*, 42, 8155-64, 2016.

[11] Rosa, D., Salvini, V., Pandolfelli, V. Processing and evaluation of porous ceramics for micro filtration of emulsions. *Cerâmica*, 52, 167-71, 2006.

[12] Vasanth, D., Pugazhenth, G., Uppaluri, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *Journal of Membrane Science*, 379, 154-63, 2011.

[13] Segura, J. C. F., Cruz, V. E. R., Bueno, J. d. J. P., Ascencio, E. M. L., García, F. L. Characterization and electrochemical treatment of a kaolin. *Applied Clay Science*, 146, 264-9, 2017.

[14] Konduri, M. K., Fatehi, P. Dispersion of kaolin particles with carboxymethylated xylan. *Applied Clay Science*, 137, 183-91, 2017.

[15] Gerotto, M., Cabo, S., Innocentini, M., Pandolfelli, V. Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. *Cerâmica*, 46, 200-9, 2000.

[16] Bai, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. *Ceramics International*, 36, 673-8, 2010.

[17] Gong, L., Wang, Y., Cheng, X., Zhang, R., Zhang, H. Thermal conductivity of highly porous mullite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 67, 253-9, 2013.

[18] Sahraoui, T., Belhouchet, H., Heraiz, M., Brihi, N., Guermat, A. The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder. *Ceramics International*, 42, 12185-93, 2016.

[19] Ma, J., Ye, F., Zhang, B., Jin, Y., Yang, C., Ding, J., Zhang, H., Liu, Q. Low-temperature synthesis of highly porous whisker-structured mullite ceramic from kaolin. *Ceramics International*, 44, 13320-7, 2018.

[20] Zhang, C., Zhang, Z., Tan, Y., Zhong, M. The effect of citric acid on the kaolin activation and mullite formation. *Ceramics International*, 43, 1466-71, 2017.

[21] da Silva, V. J., da Silva, M. F., Gonçalves, W. P., de Menezes, R. R., Araújo Neves, G. d., Lucena Lira, H. d., de Lima Santana, L. N. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. *Ceramics International*, 42, 15471-8, 2016.

[22] Bartonickova, E., Ptacek, P., Opravil, T., Soukal, F., Masilko, J., Novotny, R., Svec, J., Havlica, J. Mullite-based refractories fabricated by foam casting. *Ceramics International*, 41, 14116-23, 2015.

[23] Medeiros, S. G., Dutra, R. P. S., Grilo, J. P. F., Martinelli, A. E., Paskocimas, C. A., Macedo, D. A. Preparação de compósitos alumina-mullite de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulinitica da Paraíba e hidróxido de alumínio. *Cerâmica*, 62, 266-71, 2016.

[24] Alves, H. P. A., Junior, R. A., Campos, L. F. A., Dutra, R. P. S., Grilo, J. P. F., Loureiro, F. J. A., Macedo, D. A. Structural study of mullite based ceramics derived from a mica-rich kaolin waste. *Ceramics International*, 43, 3919-22, 2017.

[25] de Oliveira Henriques, J. D., Pedrassani, M. W., Klitzke, W., Mariano, A. B., Vargas, J. V. C., Vieira, R. B. Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus*. *Applied Clay Science*, 150, 217-24, 2017.

[26] Rakib, S., Sghyar, M., Rafiq, M., Larbot, A., Cot, L. New porous ceramics for tangential filtration. *Separation and purification technology*, 25, 385-90, 2001.

[27] Bouzerara, F., Harabi, A., Achour, S., Larbot, A. Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1663-71, 2006.

[28] Abbasi, M., Salahi, A., Mirfendereski, M., Mohammadi, T., Pak, A. Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes. *Desalination*, 252, 113-9, 2010.

[29] Lu, Q., Dong, X., Zhu, Z., Dong, Y. Environment-oriented low-cost porous mullite ceramic membrane supports fabricated from coal gangue and bauxite. *Journal of Hazardous Materials*, 273, 136-45, 2014.

- [30] Chen, G., Qi, H., Xing, W., Xu, N. Direct preparation of macroporous mullite supports for membranes by in situ reaction sintering. *Journal of Membrane Science*, 318, 38-44, 2008.
- [31] Magliano, M., Pandolfelli, V. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras-revisão (Refractories mullitization with different sources of reactants-review). *Cerâmica*, 56, 368-75, 2010.
- [32] Xu, L., Xi, X., Shui, A., Zhu, W. Preparation of mullite whisker skeleton porous ceramic. *Ceramics International*, 41, 11576-9, 2015.
- [33] Souza, A., Teixeira, S., Santos, G., Longo, E. Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. *Cerâmica*, 59, 147-55, 2013.
- [34] Gonçalves, W. P., Silva, V. J., Menezes, R. R., Neves, G. A., Lira, H. L., Santana, L. N. L. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. *Applied Clay Science*, 137, 259-65, 2017.
- [35] Souza, M. Y. M., Lira, H. L., Santana, L. N. L. Cerâmica porosa-Incorporação de chamote em massas contendo ball clay, alumina e talco. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 12, 2017.
- [36] Shokrkar, H., Salahi, A., Kasiri, N., Mohammadi, T. Mullite ceramic membranes for industrial oily wastewater treatment: experimental and neural network modeling. *Water Science and Technology*, 64, 670-6, 2011.
- [37] Lee, W., Iqbal, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2583-6, 2001.
- [38] Xu, X., Lao, X., Wu, J., Zhang, Y., Xu, X., Li, K. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing. *Applied Clay Science*, 115, 76-86, 2015.
- [39] Silva, F., Lira, H., Chaves, A., Neves, G., França, K. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas tubulares de mullita (Preparation and characterization of tubular ceramic membranes of mullite). *Cerâmica*, 59, 481-6, 2013.
- [40] Yan, M., Li, Y., Sun, Y., Li, L., Tong, S., Sun, J. Controllable preparation and synthetic mechanism of mullite from the bauxite with Fe-rich oxide content. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 245-50, 2017.
- [41] Homaeigohar, S. S., Buhr, K., Ebert, K. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science*, 365, 68-77, 2010.