



II CONPESQ
Congresso de Pesquisa,
Pós-Graduação e Inovação

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSOR CAULÍNICO PARA SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS

Wadla Maria Vidal Silva ¹

Marcus Venicio da Silva Fernandes ²

Lindomar Roberto Damasceno da Silva ³

RESUMO: A utilização de geopolímeros tem se tornado cada vez mais frequente, principalmente pelos seus aspectos sustentáveis. Algumas argilas podem ser utilizadas para produção de geopolímeros por apresentar ligações de silício, oxigênio e alumínio, por possuir formação natural, por sua abundância na crosta terrestre e pelo seu fácil acesso. No presente trabalho verificou-se a caracterização do caulim branco como precursor geopolimérico. As amostras caulínicas são procedentes de Oeiras-PI, obtidas da mineradora Caulisa Ltda, elas foram submetidas a calcinação em temperaturas de 300°C a 600°C e tratadas com ácido sulfúrico por 1h e 2h. As amostras após serem calcinadas e tratadas foram sujeitas a análises de fluorescência de raio X (FRX), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção da região do infravermelho (FT-IR) com a finalidade de caracterizar o precursor caulínico para possível produção de geopolímeros. Os resultados foram satisfatórios para calcinação na temperatura de 600°C combinadas com o tratamento com ácido sulfúrico, pois mostraram um aumento relativo no teor do silício devido ao processo de desaluminização, indicando também redução da cristalinidade do caulim, aspecto este relevante para em etapas posteriores de síntese de geopolímeros.

PALAVRAS-CHAVE: Argilas; Geopolímeros; Caulim; Desaluminização.

-
- 1 Será preenchido pela Comissão após avaliação com as informações dos metadados da submissão.
 - 2 Será preenchido pela Comissão após avaliação com as informações dos metadados da submissão.
 - 3 Será preenchido pela Comissão após avaliação com as informações dos metadados da submissão.

ABSTRACT: The use of geopolymers has become more and more frequent, mainly due to its sustainable aspects. Some clays can be used for the production of geopolymers because they have silicon, oxygen and aluminum bonds, because they have a natural formation, because of their abundance in the earth's crust and because of their easy access. In the present work, the characterization of white kaolin as a geopolymer precursor was verified. The kaolinitic samples come from Oeiras-PI, obtained from mining company Caulisa Ltda, they were subjected to calcination at temperatures of 300°C to 600°C and treated with sulfuric acid for 1h and 2h. The samples after being calcined and treated were subjected to X-ray fluorescence (FRX), X-ray diffraction (DRX) and infrared absorption spectroscopy (FT-IR) in order to characterize the kaolinitic precursor for possible geopolymer production. The results were satisfactory for calcination at a temperature of 600°C combined with the treatment with sulfuric acid, as they showed a relative increase in the silicon content due to the dealuminization process, also indicating a reduction in the crystallinity of the kaolin, a relevant aspect for obtaining geopolymers .

Keywords: Clays; Geopolymers; Kaolin; Desaluminization.

1 INTRODUÇÃO

As argilas são de fácil acesso, pois tratam-se de rochas sedimentares e muito intemperizadas. Elas já eram conhecidas em épocas remotas. Foram usadas pela humanidade quando se faziam utensílios como vasos, estatuetas, argamassa para a construção civil e atualmente tem uso em fertilizantes, catalisadores, tijolos, materiais poliméricos, (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008) entre outras utilidades.

Para obter os geopolímeros podem ser utilizadas argilas, que segundo Coelho, Santos e Santos, (2007), são rochas que possuem em sua composição um agregado de minerais que recebem o nome de argilominerais, que por sua vez são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados com estrutura cristalina sobreposta em camadas formadas por tetraedros de SiO₄.

A crescente busca por geopolímeros está sendo cada vez mais frequente, por ser um material com alta sustentabilidade já que apresentam em sua produção características que não agridem o meio ambiente, principalmente no tocante ao consumo de energia e sua formação, embora sintética, é obtida a partir de minerais naturais (WU et al., 2019). Como definição geral, geopolímeros são polímeros de materiais inorgânicos tridimensionais com ligações de silício, oxigênio e alumínio (AMIN et al., 2016).

A síntese deste material proporciona o fácil manuseio do mesmo, pois sua estrutura química passa a variar de completamente amorfa à semicristalina. Esta síntese geopolimérica acontece quando existe a ligação de um aluminossilicato sólido e uma solução aquosa com elevada concentração de hidróxido ou silicato alcalino (DUXSON et al., 2007), dando origem a um material sintético conhecido como geopolímero, que a partir daí pode ser manuseado e utilizado em ramos distintos.

Um dos tipos de argila mais utilizada para produção de geopolímeros é a caulinita, classe utilizada no presente trabalho. No geral, o que diferencia os tipos de argila são as quantidades das camadas lamelares que cada uma possui e como elas são organizadas. A caulinita é um silicato de alumínio hidratado que compõe o caulim, ela possui características como baixa carga superficial, cor branca ou parcialmente branca, baixa troca de íons e formato de partícula que fazem dela útil em diversas aplicações (MURRAY, 2007).

1.1 ARGILAS

Existem diferentes tipos de argilas, com coloração e organização estrutural distinta de acordo com os processos químicos e físicos ocorridos durante sua gênese, essas diferenças se dão em decorrência do intemperismo, pressão, temperatura, dentre outros, por isso as argilas têm composição variada de acordo com o local onde elas se encontram (DUARTE NETO, 2015).

O uso de argilas é constante no cotidiano, muitas vezes, para algumas pessoas é considerada como única fonte de renda. Elas podem ser usadas para fins artesanais, decorrente do barro, para a produção de potes, esculturas, utensílios domésticos, proporcionando lucro aos artesãos que realizam esse trabalho (CARDOSO, 2017).

As argilas também são usadas com finalidades medicinais, como a produção de pomadas para limpeza de pele (BORGES; ZAIDEN; CRUZ, 2015). Se tratando das argilas quimicamente modificadas, elas podem ser usadas como adsorventes em processo de clareamento nas indústrias têxtil e de alimentos, em processos de restauração dos solos nos aterros sanitários (SALES, 2009).

Cada tipo de argila possui suas características particulares. Devido às características específicas do caulim, ele pode ser usado para produção de diversos materiais como produtos farmacêuticos, materiais cerâmicos, tinta, papéis, entre outros, dessa forma a sua extração contribui diretamente para economia do país (MENDONÇA et al., 2017), pois o seu uso alcança diferentes ramos.

A principal utilização do caulim se dá como carga para produção de papel e pastas cerâmicas, mas, por outro lado, a produção destes materiais gera desperdício de caulim, pois as empresas descartam o produto extraído (ALMEIDA; VIDAL; CASTRO, 2017).

1.2 ARGILOMINERAIS E ESTRUTURA DA CAULINITA

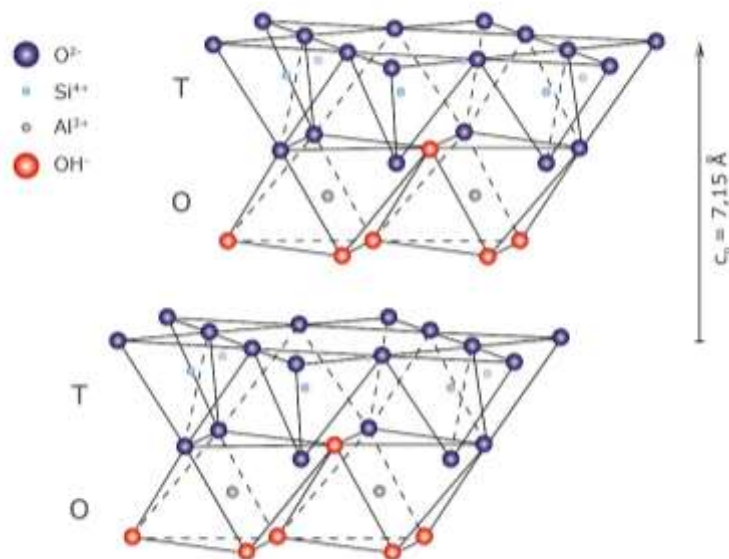
Os argilominerais são silicatos de alumínio e/ou ferro hidratados, com uma estrutura cristalina em camadas bem definidas, constituídos de duas unidades estruturais fundamentais, que são folhas tetraédricas e octaédricas, também chamadas de filossilicatos (PETERLE et al., 2014).

A classificação dos argilominerais é feita em grupos quanto a sua semelhança em composição química e na estrutura cristalina. A caulinita tem estrutura de camada do tipo 1:1 com a unidade básica que consiste em uma folha tetraédrica de SiO_4 e uma folha octaédrica de $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ (CAGLAR et al., 2013), como mostra a Figura 1.

A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição. Além da caulinita, podem ocorrer, no mesmo depósito, outros argilominerais como haloisita- $4\text{H}_2\text{O}$, haloisita- $2\text{H}_2\text{O}$ ou metahaloisita, diquita e nacrita, que apresentam composição química muito similar, porém com diferenças estruturais (LUZ et al., 2008).

Dentre os argilominerais lamelares, a caulinita é a única que possui folhas assimétricas e eletricamente neutras, apresentando dois tipos de empilhamento: no primeiro é bem cristalizada, pois suas folhas se empilham simetricamente, já no segundo suas folhas são empilhadas ao acaso (SILVA; SANTANA, 2013). A caulinita possui ligações de hidrogênio e baixa troca catiônica (KHAWMEE et al., 2013).

Figura 1 – Estrutura da caulinita



Fonte: Geo Ceramic Laboratory (2021) e Silva (2013).

O processo no qual as partículas lamelares da caulinita são separadas é chamado de delaminação que segundo Luz e Lins (2008), é feita utilizando um moinho em que acontece uma intensa agitação dos agregados de caulim, posteriormente os mesmos são transformados em diversas placas de pequena espessura, este processo melhora a alvura do produto, pois faz

com que as impurezas presentes no interior das placas sejam expostas, facilitando o manuseio e retirada das mesmas.

1.3 GEOPOLÍMEROS E SÍNTESE GEOPOLIMÉRICA

Os geopolímeros surgiram como uma ampla alternativa de material sustentável, além disso, seus produtos têm vantagens, como maior resistência mecânica, resistência à queima e degradação limitada por agentes químicos (HAMDI; MESSAOUD; SRASRA, 2019).

A construção civil tem sido o setor mais visado para o emprego dos geopolímeros, uma vez que suas propriedades podem ser muito similares, ou até mesmo superiores, às dos materiais cerâmicos aplicados nesse campo, no que se incluem as cerâmicas vermelhas, cimentos, concretos, entre outros (BITENCOURT et al., 2012).

A síntese geopolimérica é fornecida por um material precursor que, neste caso, é um precursor caulínítico, e uma solução ativadora. Eles são sintetizados pela ativação alcalina de aluminossilicatos derivados dos minerais naturais, argila calcinada ou subprodutos industriais (BRITO et al., 2018).

Sendo assim, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo a preparação, modificação e caracterização do precursor caulínítico por fluorescência de raio X (FRX), difração de raio X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), para análise da composição química, dos parâmetros cristalográficos e de interações como Si-O-Si, Al-OH-Al, e dos grupos -OH.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras do material precursor caulínítico são oriundas de Oeiras-PI, e adquiridas da mineradora Caulisa Ltda, foram secas em estufa a 90°C durante 24 horas, depois moídas em moinho de bolas, em seguida peneiradas em peneira de 100 mesh (<149µm), para obtenção de granulometria homogênea, e posteriormente armazenadas em dessecador para futura utilização.

2.2 CALCINAÇÃO

As amostras de argilas peneiradas a 100 mesh e não moídas foram calcinadas a 300°C e 600°C, a uma razão de aquecimento de 10°/min por 2 horas, em forno mufla Quimis modelo Q318M, com faixa de trabalho de 300°C a 1200°C, do Laboratório de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Minerais Não-Metálicos (LabINOVA) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Para obtenção de material precursor com atividade pozolânica, que para Vazzoler (2015), se dá pela reação de um determinado material, que ao ser adicionado a matrizes cimentícias na presença de água, forma alguns compostos naturalmente resultantes do processo de hidratação do cimento Portland. Esse material é chamado pozolana e é um material silicoso ou sílico-aluminoso. Segundo Santos (2006), tal material se utilizado em argamassa e/ou cimento confere menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas, sendo assim relevante.

2.3 DESALUMINIZAÇÃO

Em balão de fundo redondo colocou-se H_2SO_4 40% e argila não calcinada sob refluxo (10mL/g de argila) a $80^\circ C$ por 1h e 2h. Repetiu-se o procedimento com as amostras calcinadas a $300^\circ C$ e $600^\circ C$, em seguida lavou-se com água deionizada e secou-se a $100^\circ C$.

2.4 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise química das amostras de material precursor foi realizada em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX), modelo VFX mini II Rigaku do Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os experimentos de difração de raios X foram realizados em um difratômetro de pó de raios x usando uma geometria Bragg-Brentano em modo contínuo com velocidade de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e $1,0^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (2θ). Radiação de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) foi usada no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram apresentados em unidades de número de onda, expressas em cm^{-1} , numa faixa de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, obtidos em um equipamento modelo Shimadzu IRTracer-100 do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC), com material seco a $90^\circ C$ por 2 h sob vácuo. As análises foram realizadas em amostras diluídas em KBr na proporção média de 1%, com pressão hidráulica de $82 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-2}$, resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por pastilha de amostra.

3 RESULTADOS

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A Tabela 1 mostra os valores percentuais da análise de fluorescência de raio x, que segundo Leandro et al. (2017), os resultados de SiO_2 e Al_2O_3 para a amostra de caulim natural (CBNAT) são próximos aos valores característicos desse argilomineral. Altos teores de Al_2O_3 e SiO_2 que se aproximam do valor teórico, indica que são comprovadamente amostras caulínicas (CAMPOS; BERTOLINO, 2015).

Tabela 1 – Composição química (% óxidos) por FRX do caulim branco: natural, natural tratado com H_2SO_4 por 1h e 2h, calcinado a 300°C e 600°C e tratado com H_2SO_4 por 1h e 2h

Amostras	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	CaO
CBNAT	63,4	31,5	2,5	2,3	0,3
CBNAT_1HA	65,8	29,7	2,7	1,5	0,3
CBNAT_2HA	70,6	24,3	3,0	1,8	0,3
CB300_1HA	67,0	28,3	2,8	1,8	0,1
CB300_2HA	70,3	25,4	2,8	1,4	0,1
CB600_1HA	75,6	19,9	2,9	1,6	0,1
CB600_2HA	77,4	18,4	2,7	1,5	0,1

Fonte: Dados da pesquisa.

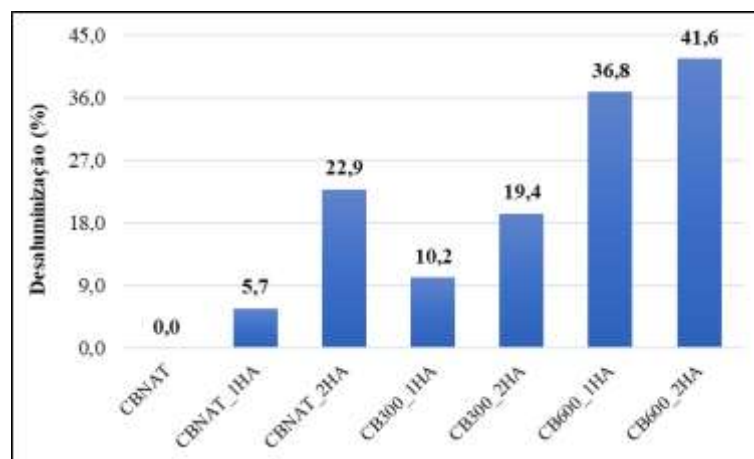
Segundo Yun-Ming et al. (2017), os geopolímeros são formados através de reação de geopolimerização envolvendo a dissolução alcalina de fontes de aluminossilicatos, e que conforme Bitencourt et al. (2012) e Kolezynski et al. (2018), podem ser definidos como polímeros inorgânicos em que tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ formam uma rede tridimensional (Si–O–Al) ao se ligarem pelo compartilhamento de todos os seus átomos de oxigênio, onde a estabilização da rede ocorre pela presença de cátions como Li^+ , Na^+ e K^+ , onde a estrutura do sólido obtido pode variar de completamente amorfa à semicristalina.

Observa-se na Figura 2, que a amostra CB600_2HA, apresentou maior porcentagem de desaluminização (41,6%), havendo maior redução relativa de Al_2O_3 , causando aumento relativo considerável da quantidade de sílicio.

3.2 DESALUMINIZAÇÃO E RAZÃO $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$

A Figura 2 demonstra os valores de desaluminização de diferentes amostras de caulim, onde pode-se evidenciar que as amostras calcinadas e tratadas com ácido por 1h e 2h, apresentaram maior porcentagem de desaluminização.

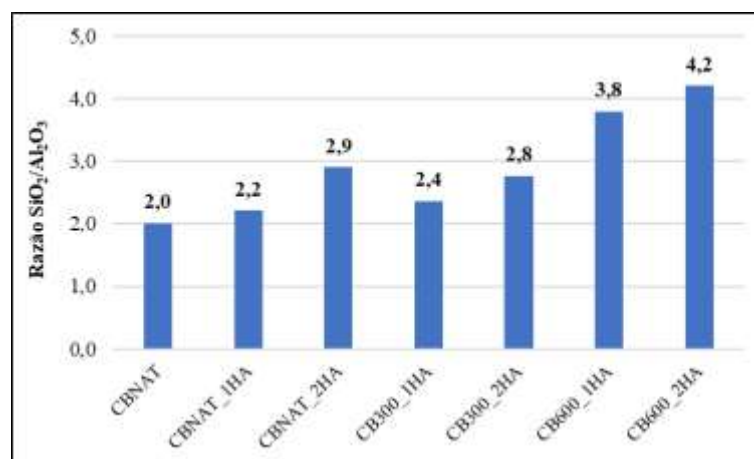
Figura 2 – Desaluminização (%) de amostras de caulim branco



Fonte: Dados da pesquisa.

Observa-se na Figura 3 que as amostras CB600_1HA e CB600_2HA apresentaram maior razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, que segundo Santos (2017), as propriedades de um geopolímero podem ser significativamente alteradas por mudanças nas concentrações de Si e Al durante a síntese.

Figura 3 – Variação da razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de amostras de caulim branco



Fonte: Dados da pesquisa.

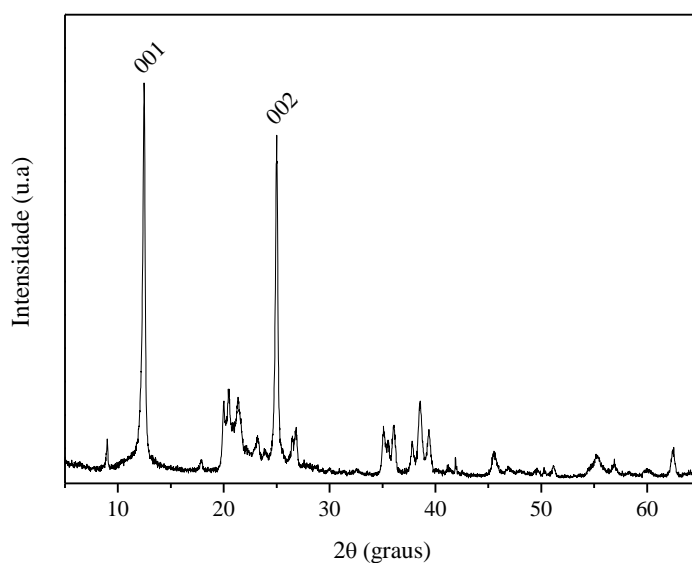
Segundo Müller (2017), a desaluminização pode ser de dois tipos: por remoção (o Al sai da rede deixando uma vacância. Perdas de cristalinidade são frequentes) ou por troca (os átomos de Al removidos são substituídos por outros átomos. A estrutura cristalina é, em teoria, mantida).

Conforme Brito et al. (2019), alterar a relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ em geopolímeros permite a síntese de materiais com diferentes estruturas, e que as propriedades mecânicas dos geopolímeros aumentam com a elevação da temperatura de calcinação do caulim para gerar metacaulim.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Observa-se na Figura 4 os picos em $12,46^\circ 2\theta$ (7,1 Å) e $24,94^\circ 2\theta$ (3,6 Å), que segundo Yahaya et al. (2017) e Golubeva et al. (2020), são referentes respectivamente ao 001 e 002 da caulinita, onde a intensidade e largura a meia altura são indicativos de significativa cristalinidade.

Figura 4 – Difratoograma (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) do caulim branco natural.



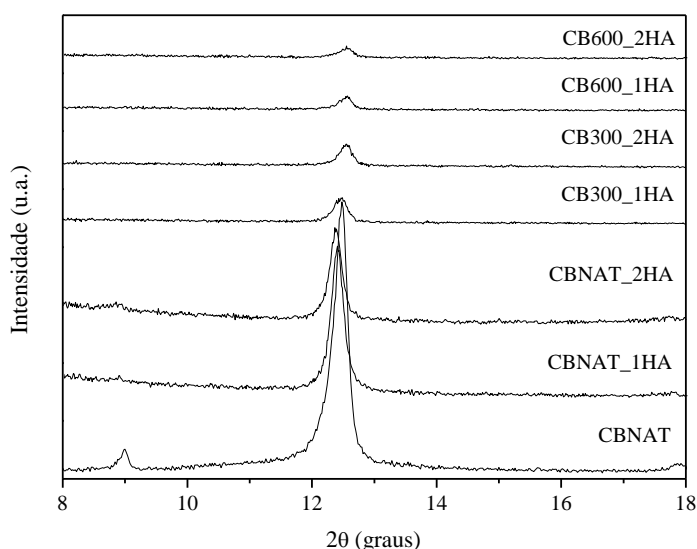
Fonte: Dados da pesquisa.

Os picos característicos da caulinita são bem definidos e intensos permitindo a identificação positiva deste argilomineral (WORASITH et al., 2011). Observa-se ainda um pico em $8,9^\circ 2\theta$ (9,9 Å) que tanto para Li et al. (2017) como para Ouyang et al. (2018), corresponde ao valor aproximado do pico característico da haloisita $4\text{H}_2\text{O}$, sendo este um argilomineral que também pertence ao grupo do caulim (LAIOLA, 2006).

Observa-se na Figura 5, a comparação do CBNAT com amostras tratadas com ácido sulfúrico e calcinadas, diferenças significativas constatadas em relação a alterações na intensidade de picos característicos do caulim, segundo Vollmann (2016) e Maia et al. (2018), o tratamento em temperaturas elevadas, pode levar a diminuição da cristalinidade do caulim, pois quando o caulim é submetido a altas temperaturas, os átomos de alumínio passam para geometria tetraédrica, gerando amorfização da estrutura.

A Figura 5 também demonstra amorfização dos picos na medida em que as amostras são submetidas ao tratamento ácido. Para Gluitz (2016), a perda de alumínio após o tratamento ácido causa desordem na estrutura da caulinita, e perda de cristalinidade.

Figura 5 – Difratogramas (Cu K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) de amostras de caulim branco em diferentes etapas



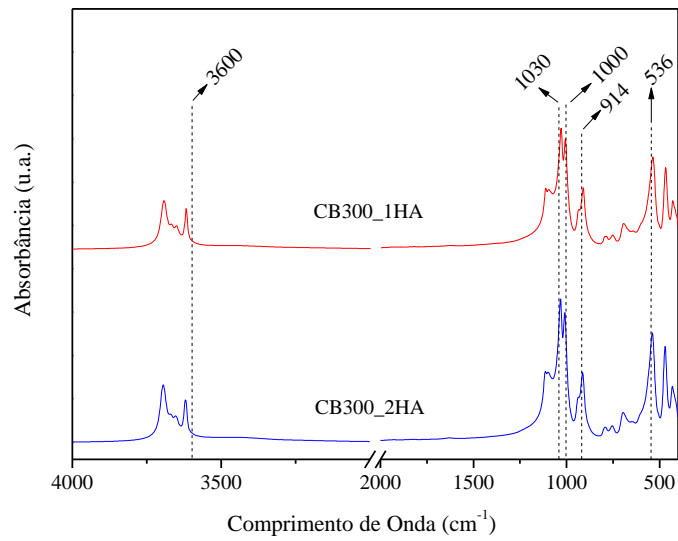
Fonte: Dados da pesquisa.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A Figura 6 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho. Neles observam-se que as posições das bandas são características de argilominerais (PINHEIRO et al., 2017), com o tratamento com H₂SO₄ por 1h e 2h, percebe-se uma leve alteração nas bandas da região próximas a 3600 cm⁻¹ onde para Dutra et al. (2016), pode ser verificada as frequências de vibração das bandas características do estiramento de OH.

Como as amostras CB300_1H e CB300_2H não apresentaram alteração relevante, é possível afirmar segundo Silva (2013), que as interações do grupamento –OH da caulinita não tiveram alterações significativas, não afetando sua capacidade de interação com a água. As bandas em 1030 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ referem-se às vibrações de estiramento Si–O–Si (SOTILES, 2017), verifica-se que nesta área houve uma pequena variação, provavelmente devido ao aumento de Si na amostra.

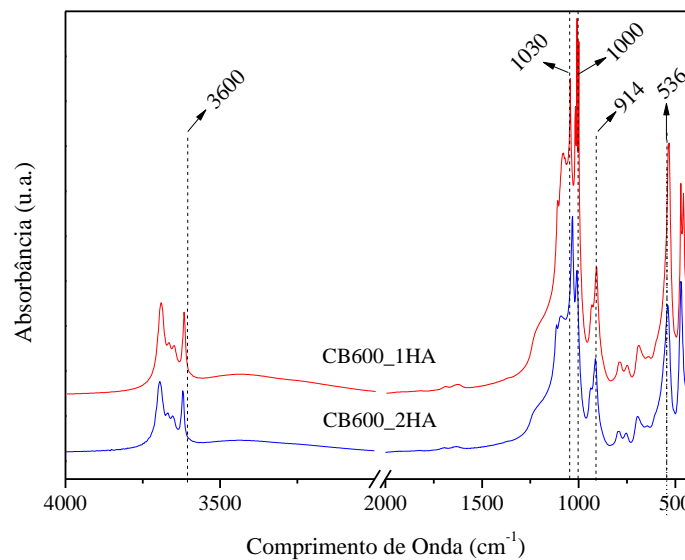
Figura 6 – Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de caulim branco calcinado a 300°C e desaluminizado por 1h e 2h



Fonte: Dados da pesquisa.

Para Yu et al. (2021), na região aproximadamente em 536 cm⁻¹ localiza-se os modos vibracionais referente às ligações Si–O–Al e na região de 914 cm⁻¹ pertence às ligações Al–OH (Figura 7).

Figura 7 – Espectros de absorção na região do infravermelho de amostras de caulim branco calcinado a 600°C e desaluminizado por 1h e 2h



Fonte: Dados da pesquisa.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises de fluorescência de raios X permitiram determinação da composição química característica do precursor caulínico, podendo-se constatar diferenças significantes na composição química das amostras de caulim natural e modificado.

As análises de difração de raios X e espectros de absorção na região do infravermelho comprovaram as características do precursor caulínico natural, bem como a eficiência dos parâmetros experimentais utilizados na modificação, para posterior síntese geopolimérica.

Comprovou-se que a modificação do caulim branco feita a partir da calcinação a 600°C e tratamento com ácido sulfúrico por duas horas, ocasionou aumento relativo do teor de silício devido a desaluminização, e razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 3,8 e 4,2 para as amostras CB600_1HA e CB600_2HA, respectivamente, o que levou a uma diminuição da cristalinidade do argilomineral precursor, que é aspecto relevante para síntese de geopolímeros em etapas posteriores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Cariri (UFCA), pela bolsa de IC concedida do Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica (PIICT).

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, K. M.; VIDAL, F. W. H.; CASTRO, N. F. Estudo do aproveitamento de resíduos de caulim do Seridó na produção de concreto. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 24., 2017, Rio de Janeiro. **Anais** [...] Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/bitstream/cetem/2010/1/Kayrone%20Marvila%20de%20Almeida.pdf> Acesso em: 16 fev. 2021.

AMIN, N. et al. Synthesis and characterization of geopolymer from bagasse bottom ash, waste of sugar industries and naturally available china clay. **Elsevier**, Pakistan, v. 129, p. 491-495, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616302840> Acesso em: 23 set. 2019.

BITENCOURT, C.S. et al. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, p. 20-28, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v58n345/05.pdf> Acesso em: 18 nov. 2019.

BORGES, K. S.; ZAIDEN, L. C.; CRUZ, N. A. C. Oficinas de Uso de Plantas Mediciniais:

cultivando a saúde integral e o saber feminino. *In*: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROECOLOGIA, 9., 2015, Belém. **Cadernos de Agroecologia**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Agroecologia, 2015. Disponível em: <http://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/cad/article/view/17853/13610> Acesso em: 25 nov. 2019.

BORTOLUZZI, E. C.; PERNES, M.; TESSIER, D. Interestratificado caulinita-esmectita em um argissolo desenvolvido a partir de rocha sedimentar do Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Passo Fundo, v. 31, n. 6, p.1291-1300, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v31n6/08.pdf> Acesso em: 08 dez. 2019.

BRITO, W. S. et al. Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. **Revista Matéria**, Belém, v. 23, n. 3, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rmat/v23n3/1517-7076-rmat-23-03-e12174.pdf> Acesso em: 25 nov. 2019.

BRITO, W.S. et al. Influência da concentração de NaOH na síntese de geopolímero com reaproveitamento de resíduo industrial. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 45-50, jan./mar. 2019. Disponível em: <https://tecnologiammm.com.br/article/10.4322/2176-1523.20191474/pdf/tmm-16-1-45.pdf> Acesso em: 15 fev. 2021.

CAGLAR, B. et al. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. **Elsevier**, Turkey, v. 1032, p. 12-22, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002228601200748X> Acesso em: 25 nov. 2019.

CAMPOS, V. M. J. S; BERTOLINO, L. C. Caracterização mineralógica e tecnológica do caulim na região do Junco do Seridó. *In*: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 23., 2015, Rio de Janeiro. **Anais** [...] Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1784/1/Victor%20Matheus%20Joaquim%20Salgado%20Campos.pdf> Acesso em: 16 fev. 2021.

CARDOSO, L. H. T. **Argilas**: aspectos químicos e oficina contextualizada aplicada no Ensino de Química. 2017. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: http://bdm.unb.br/bitstream/10483/19321/1/2017_LuizHenriqueTorresCardoso.pdf Acesso em: 25 nov. 2019.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n1/25.pdf> Acesso em: 20 out. 2019.

DUARTE NETO, J. F. **Processo de adsorção dos corantes alaranjado de Metila e Rodamina B por argilas esmectíticas da Paraíba, in natura e modificadas.** 2015. 93 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2015. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/1143?locale-attribute=en> Acesso em: 16 fev. 2021.

DUTRA, L. et al. Tratamento de caulinita para intercalação com polímeros: produção de nanocompósito. *In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE*, 4., 2016, João Pessoa. **Anais [...]** João Pessoa: CETEM, 2016. Disponível em: <https://www.cetem.gov.br/images/congressos/2016/ORAL24.pdf> Acesso em: 06 dez. 2019.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, Australia, v. 42, p. 2917-2933, 2007. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-0637-z> Acesso em: 21 out. 2019.

GEO CERAMIC LABORATORY, 2021. Disponível em: https://www.geo-ceramic-laboratory.com/site/assets/files/1446/kaolinite_3d-1.1024x0.jpg Acesso em: 17 fev. 2021.

GLUITZ, A. C. **Estudo da intercalação de fontes de potássio em caulinita pura, com tratamento térmico e ativação ácida.** 2016. 62 f. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1761/1/PB_PPGTP_M_Glultz%2c%20Adriana%20Cristina_2016.pdf Acesso em: 14 fev. 2021.

GOLUBEVA, O.Y.; ALIKINA, Y.A.; KALASHNIKOVA, T.A. **Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures.** *Applied Clay Science* 199, p. 1-12, 2020. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169131720304440?token=515279502E50CB4DECFC3A4F964535ABE814E105F803E40C7BDB26B0592101C996D3B443177760B449F2CD736A222CC> Acesso em: 17 fev. 2021.

HAMDI, N.; MESSAOUD, I. B.; SRASRA, E. Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes. **Elsevier**, Tunisia, v. 22, p. 220-226, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074818302777> Acesso em: 05 out. 2019.

KHAWMEE, K. et al. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Elsevier**, Thailand, v. 192, p. 120-131, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706112002807> Acesso em: 25 nov. 2019.

KOLEZYNSKI, A. et al. The structure of geopolymers – Theoretical studies. **Journal of Molecular Structure** 1163 p. 465-471, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286018303223> Acesso em: 08 dez. 2019.

LAIOLA, A. R. **Diagênese acelerada de caulim à zeólita NaA para uso no abrandamento de águas**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/943/3/2006_dis_Ad%20Loiola.pdf Acesso em: 06 dez. 2019.

LEANDRO, A. P. et al. Estudo do resíduo de caulim pegmatítico usado como ingrediente na formulação de cimento Portland. **Holos**, Natal, v. 6, p. 224-232, 2017. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/6601/pdf> Acesso em: 16 fev. 2021.

LI, Y. et al. Thermal behavior analysis of halloysite-dimethylsulfoxide intercalation complex. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 129, n. 2, p. 985-990, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10973-017-6258-8.pdf> Acesso em: 06 dez. 2019.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais: uso e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro. CETEM/MCT. 2008. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522> Acesso em: 20 out. 2019.

MAIA, A.A.B. et al. **Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A**. Cerâmica, vol.53 no.327, São Paulo Jul./Set. 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/ce/v53n327/a1753327.pdf> Acesso em: 17 fev. 2021.

MELO, A. P. P. de. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de caulinita/TiO₂ com potencial aplicação como fotocatalisadores heterogêneos**. 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/handle/1/4114> Acesso em: 16 fev. 2021.

MENDONÇA, A. M. G. D. et al. Aproveitamento de resíduo de caulim na produção de blocos cerâmicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 8., 2017, Campo Grande. **Anais** [...] Bauru: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2017. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2017/VII-039.pdf> Acesso em: 25 nov. 2019.

MÜLLER, J.M. **A Influência do Processo de Desaluminização na Estrutura, Acidez e Propriedade Catalítica de Zeólitas**. Tese de Doutorado do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/23366> Acesso em: 15 fev. 2021.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays**. 1. ed. Bloomington. Elsevier. 2007. Disponível em: https://kyawlinzaw.weebly.com/uploads/4/5/1/3/4513060/applied_clay_mineralogy.pdf Acesso em: 22 out. 2019.

OUYANG, J. et al. Mineralogy and Physico-Chemical data of two newly discovered halloysite in China and their contrasts with some typical minerals. **Minerals**, v. 8, n. 108, p. 1-16, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/8/3/108> Acesso em: 06 dez. 2019.

PAIVA, L.B. de; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v54n330/a1254330.pdf> Acesso em: 18 nov. 2019.

PETERLE, J. P. et al. Caracterização físico-química de argilas para aplicabilidade em formulações cosméticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 58., 2014, Bento Gonçalves. **Anais** [...] Bento Gonçalves: Associação Brasileira de Cerâmicas, 2014. Disponível em: https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/58/PDF/20-008.pdf Acesso em: 29 nov. 2019.

PINHEIRO, C. R. A. et al. Afinidade e Espontaneidade de Interações Fenol e Mn (II) em Sistemas Aquosos Simples e Binários em Sítios Adsorventes de Caulinitas. **Revista Virtual de Química**, Belém, v. 9, n. 4, p. 1583-1596, 2017. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v9n4a13.pdf> Acesso em: 04 dez. 2019.

SALES, H. B. **SnO₂ Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/tede/7127/1/arquivototal.pdf> Acesso em: 26 nov.

2019.

SANTOS, S. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/88861/227966.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 05 dez. 2019.

SANTOS, F.A. **Estudo da variação da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes**. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Pernambuco. Caruaru, 2017. Disponível em: <https://www.ufpe.br/documents/39810/1355139/Fabio.pdf/75bfbebb-00be-4aa6-a716-97e1a19780c4> Acesso em: 15 fev. 2021.

SILVA, M. S. **Propriedades físico-químicas de caulinita com diferentes tamanhos de partículas**. 2013. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/bitstream/tede/3150/4/Tese%20-%20Marcondes%20Silva%20e%20Silva.pdf> Acesso em: 06 dez. 2019.

SILVA, M. S.; SANTANA, G. P. Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção. **Scientia Amazonia**, Amazonas, v. 2, n. 3, p. 54-70, 2013. Disponível em: <http://scientia-amazonia.org/wp-content/uploads/2016/06/v2-n3-54-70-2013.pdf> Acesso em: 25 nov. 2019.

SOTILES, A. R. **Estudo de diferentes tratamentos da caulinita para possível aplicação como adsorvente do corante têxtil C.I. Reactive Blue 203**. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós Graduação em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017. Disponível em: <http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2289> Acesso em: 16 fev. 2021.

VAZZOLER, J. S. **Investigação de potencialidade pozolânica do resíduo de beneficiamento de rochas ornamentais após tratamento térmico para produção de pasta cimentícia**. 2015. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufes.br/bitstream/10/9467/1/tese_10446_Jana%C3%ADna%20dos%20Santos%20Vazzoler.pdf Acesso em: 16 fev. 2021.

VOLLMANN, K. **Obtenção de zeólita 4A a partir de caulim proveniente da região do Juazeirinho (Paraíba) e aplicação na remoção de arsênio de soluções aquosas.** 2016. 138 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/174136/344682.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 07 dez. 2019.

WORASITH, N. et al. Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. **Clay Minerals**, Thailand, v. 46, p. 539-559, 2011. Disponível em: https://www.academia.edu/23104729/Characterization_of_modified_kaolin_from_the_Ranong_deposit_Thailand_by_XRD_XRF_SEM_FTIR_and_EPR_techniques Acesso em: 29 nov. 2019.

WU, Y. et al. Geopolymer, green álcali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. **Elsevier**, China, v. 224, p. 930-949, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061819317830> Acesso em: 29 out. 2019.

YAHAYA, S. *et al.* Chemical Composition and Particle Size Analysis of Kaolin. **Path of Science**, Malaysia, v. 3, n. 10, p. 1001-1004, 2017. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/132393374.pdf> Acesso em: 29 nov. 2019.

YU, Y. et al. **Regulation of hierarchically porous structures based on multi-scale nanosheets derived from kaolinite for enhanced adsorption.** *Applied Clay Science*, 200, 2021, p. 1-10. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169131720304609?token=1D132B18E2CB2D144C7BA1CFCB1A0B5CC0D39846381E024DD7C1814C68C5EF64533CF37168E9EF0455A5653E703CE18B> Acesso em: 17 fev. 2021.

YUN-MING, L. *et al.* Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. **Elsevier**, Malaysia, v. 156 p. 9-18, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061817317130> Acesso em: 08 dez. 2019.