

Análise Térmica de Matérias-primas Argilosas[§]

Katja Emmerich^{**}, Annett Steudel[§]

[§] Centro de Competência para Umidade em Materiais – CMM, Instituto de Tecnologia Karlsruhe – KIT, Karlsruhe, Alemanha

^{*}e-mail: katja.emmerich@kit.edu

Resumo

Em aplicações industriais, quatro tipos de argilas são identificados de acordo com seu principal mineral argiloso constituinte: bentonitas, caulins, argilas especiais e argilas comuns. Todas as quatro argilas são empregadas como matérias-primas na produção de cerâmicas. O teor das fases minerais argilosas determina o comportamento da massa cerâmica no processamento, secagem, sinterização e queima, assim como a qualidade do produto. A análise térmica de matérias-primas argilosas é o assunto deste artigo.

Palavras-chave: análise térmica, TG, DSC, ATD, espectrometria de massa, argila, matérias-primas, AT-Pulso.

1. Introdução

Acredita-se que as argilas sejam reconhecidas como os materiais do século XXI, por serem abundantes, baratas e versáteis. Em aplicações industriais, quatro tipos de argilas (Tabela 1) são distinguíveis de acordo com o principal constituinte mineral¹.

As quatro argilas são utilizadas como matérias-primas na produção de cerâmicas, como cerâmicas finas, tijolos e materiais refratários. As argilas comuns e os caulins são os principais componentes argilosos, enquanto as bentonitas e as argilas especiais são utilizadas como componentes minoritários. Os teores das fases das matérias-primas argilosas determinam o processamento das massas cerâmicas, os comportamentos na secagem, sinterização e queima e, assim, a qualidade do produto. As argilas são as matérias-primas naturais mais heterogêneas não apenas em relação aos teores de fases minerais, mas também em relação à estrutura e composição dos¹ minerais argilosos e seus tamanhos de partículas primários e secundários. Teores muito baixos de minerais acessórios e a estrutura dos minerais argilosos constituintes podem afetar significativamente as propriedades das matérias-primas argilosas²⁻⁴.

Variações das propriedades dos materiais nas matérias-primas naturais (argilas e massas cerâmicas) causam processos produtivos instáveis; por este motivo, os parâmetros destes processos tem que ser continuamente ajustados durante a produção. Até o momento, uma previsão quantitativa das propriedades no processamento e um direcionamento específico dos parâmetros de processamento das matérias-primas para um processo robusto não são possíveis⁵.

Variações estruturais, tamanhos de partículas primárias muito pequenos e baixas concentrações de alguns constituintes exigem uma combinação de várias técnicas analíticas para uma análise qualitativa e quantitativa dos

constituintes das matérias-primas argilosas, para que se tenha uma base sólida para a compreensão e o controle do processamento e da queima, que levem à qualidade do produto final.

Uma das técnicas analíticas mineralógicas complementares à Difração de Raios X (DRX) é a Análise Térmica (AT) que fornece informações valiosas sobre as matérias-primas argilosas. Argilas foram algumas das primeiras amostras analisadas por esta técnica quando foi desenvolvida⁶. Mackenzie⁷ e Rouquerol et al.⁸ traçaram uma história detalhada da AT no estudo de argilas e minerais argilosos. A DRX analisa apenas as propriedades dos materiais pela estrutura dos minerais, sendo a cristalinidade um pré-requisito. Por outro lado, a Análise Térmica não é restrita a constituintes cristalinos, mas alguns conhecimentos são necessários antes de interpretar os resultados. Entretanto, as condições experimentais durante a AT podem ser alteradas para se obter mais informações da amostra.

A AT compreende um grupo de métodos, pelos quais as propriedades químicas e físicas dos compostos e misturas são determinadas conforme a amostra é submetida a uma programação definida de tempo (t) e temperatura (T).

Os métodos estáticos mais comuns de AT (T = constante) incluem a determinação do teor de água e a perda ao fogo por gravimetria. A amostra é mantida a uma temperatura fixa por várias horas até que não haja mais perda de massa. Nos métodos dinâmicos, a amostra é aquecida continuamente com uma taxa de aquecimento definida ou controlada⁸. Patamares isotérmicos podem acontecer durante o aquecimento contínuo.

Os métodos dinâmicos mais comuns são a Termogravimetria de Massa (TG), que detecta mudanças na massa; a Análise Térmica Diferencial (ATD) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) que detectam diferenças de temperatura entre a amostra e uma amostra de referência termicamente inerte devido às reações endotérmicas ou exotérmicas, e as Análises Termo-Mecânica (ATM)

[§] Artigo apresentado no Simpósio DKG “Verfahren zur Aufbereitung keramischer Rohstoffe”, Novembro de 2014, Erlangen, Alemanha.

Tabela 1. Argilas.

Argila	Principal mineral argiloso constituinte	Aplicações ²
Bentonitas	Esmectitas	Fundição; areia de gato; fluidos de perfuração; aplicações diversas, como cerâmicas
Caulins	Caulinita e polítipos	Cerâmicas; papel; tintas; enchimento.
Argilas especiais	Paligorsquita e sepiolita	Adsorventes; fluidos de perfuração; aplicações diversas, como cerâmicas
Argilas comuns	Misturas de diferentes minerais argilosos; com frequência contendo minerais interestratificados	Cerâmicas; cimentos; outros

ou Termodilatometria (TD), que detectam mudanças nas dimensões (comprimento ou volume). Os métodos dinâmicos demandam menos tempo e permitem escolhas de condições experimentais próximas do processo produtivo de cerâmicas, tijolos e materiais refratários. A AT dinâmica é muito comum nas cerâmicas tradicionais e tem se mostrado muito adequada para comparar diferentes lotes, ou selecionar matérias-primas cerâmicas, ou para uma compreensão inicial dos mecanismos durante as transformações térmicas; porém, análises detalhadas dos resultados da AT para o processamento de matérias-primas são raras.

Para estes propósitos, a Análise Térmica Simultânea (ATS) que combina TG/ATD ou TG/DSC simultaneamente com a Análise dos Gases Evoluídos (EGA, do inglês *Evolved Gas Analysis*) junto a um espectrômetro de massa (MS, do inglês *Mass Spectrometer*) revela informações mais detalhadas sobre a amostra. O equipamento de ATS com EGA foi desenvolvido na década de 70 do século passado^{9,10} e a EGA foi utilizada nas cerâmicas para estudar a geração e a captura dos compostos gasosos durante a queima em relação às exigências ambientais e à influência no produto acabado¹¹. O atual aumento do uso da ATS com EGA na caracterização de argilas também foi estimulado pelo trabalho de Drits et al.¹² e as pesquisas de Wolters e Emmerich¹³ na estrutura de minerais argilosos com desordem turbostrática.

2. Reações Térmicas das Argilas

As complexas reações térmicas das matérias-primas argilosas e os benefícios da ATS unida à EGA podem ser ilustrados com a argila Opalinus, que é utilizada principalmente na produção de tijolos e secundariamente na produção de cerâmicas finas. As reações térmicas em corrente de ar seco (50 ml / min de ar sintético e 20 ml / min de N₂) já começam em baixas temperaturas e uma grande e intensa reação endotérmica indica uma desidratação dos minerais argilosos e outras superfícies, seguidas de reações exotérmicas causadas pela oxidação da matéria orgânica e dos sulfetos (pirita). Em temperaturas intermediárias, a desidroxilação (DHX) dos minerais argilosos (ilita, ilita / esmectita com camadas interestratificadas, clorita e caulinita) ocorre. Na sequência, os carbonatos se decompõem; ambas reações são endotérmicas. Entre 800 e 1000 °C a decomposição dos silicatos e a recristalização das fases de alta temperatura são indicadas por um fraco pico endotérmico seguido de um fraco pico exotérmico (Figura 1). As curvas

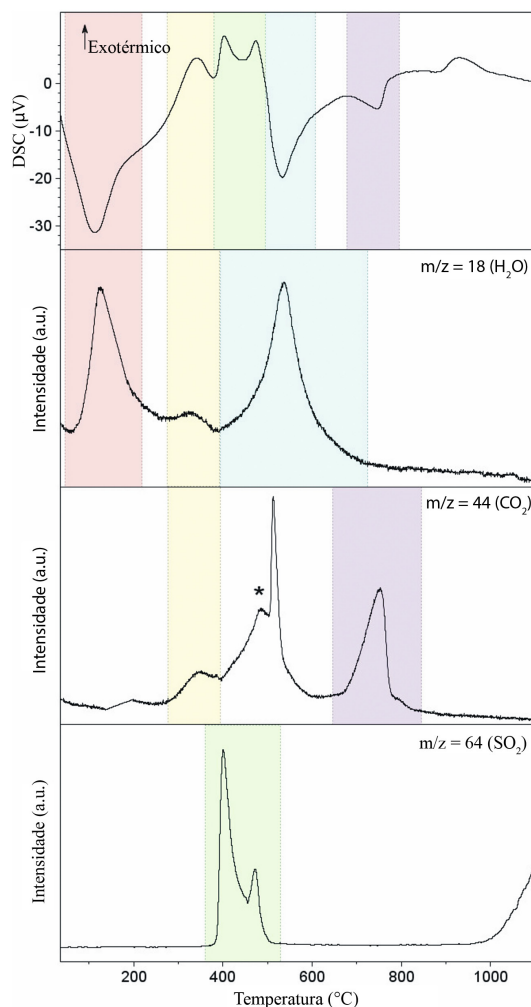


Figura 1. Curva DSC e curva MS (relação de intensidade 1: 10: 100 da curva superior para a inferior) da argila Opalinus (vermelho: desidratação; amarelo: oxidação de matéria orgânica; verde: oxidação da pirita; azul: desidroxilação; violeta: decomposição dos carbonatos (calcita)). * decomposição do carbonato associado com a oxidação da pirita e decomposição da siderita.

de MS (Figura 1) dos gases evoluídos, vapor de água ($m/z = 18$), SO₂ ($m/z = 64$) e CO₂ ($m/z = 44$), confirmam as interpretações dos picos das curvas de DSC. Uma evolução adicional de SO₂ em temperaturas muito elevadas pode vir de duas fontes possíveis: i) a pirita na argila Opalinus

havia sido parcialmente oxidada e formado sulfatos; ou ii) o SO₂ liberado durante a oxidação dos sulfetos foi aprisionado pelos carbonatos formado sulfatos, como observado durante a geração de energia por carvão¹⁴. Sulfatos são caracterizados por uma elevada temperatura de decomposição.

Como pode ser observado no exemplo da argila Opalinus, as reações térmicas das matérias-primas argilosas com frequência se sobrepõem e a variação nas taxas de aquecimento nem sempre leva a uma separação dos picos, o que permitiria uma determinação das temperaturas de início. Consequentemente, o pico de temperatura é geralmente utilizado como um parâmetro característico de uma reação térmica. Enquanto as extrapolações das temperaturas de início são praticamente independentes dos parâmetros experimentais¹⁵, o formato do pico e a temperatura do pico dependem de condições experimentais^{8,16-19}. Os registros feitos de picos de temperaturas de certas reações com frequência variam em mais de 100 °C. Adicionalmente, na literatura são encontrados intervalos de picos observados ou limites dos intervalos das reações térmicas que, ocasionalmente, exigem um

bom senso crítico para interpretar os resultados baseado nas informações da literatura. Isto se deve ao fato de que não se pode reproduzir uma curva de AT fornecida sem as condições experimentais iniciais. Mudanças na massa da amostra ou mudanças na proporção de um constituinte argiloso podem causar desvios nas temperaturas dos picos em várias dezenas de graus (Figura 2) por uma relação logarítmica (curvas PA: *Probenmengenabhängigkeit* significa dependência da massa da amostra¹⁷).

Por um lado, as curvas PA podem ser utilizadas em análises quantitativas de um constituinte na comparação de amostras de mesma procedência. Por outro lado, a padronização dos procedimentos de medida é desejável, mas a variedade de fatores que influenciam os resultados da AT demonstra que é difícil definir condições de medidas padronizadas para todos os materiais.

Assim, as informações sobre os equipamentos e os parâmetros experimentais devem ser registradas tão acuradas e detalhadas quanto possível^{20,21}. Ao selecionar os parâmetros de análises, alcançar a reprodutibilidade das medidas é o objetivo principal. A Tabela 2 fornece um exemplo de como reportar os parâmetros da AT. Quando

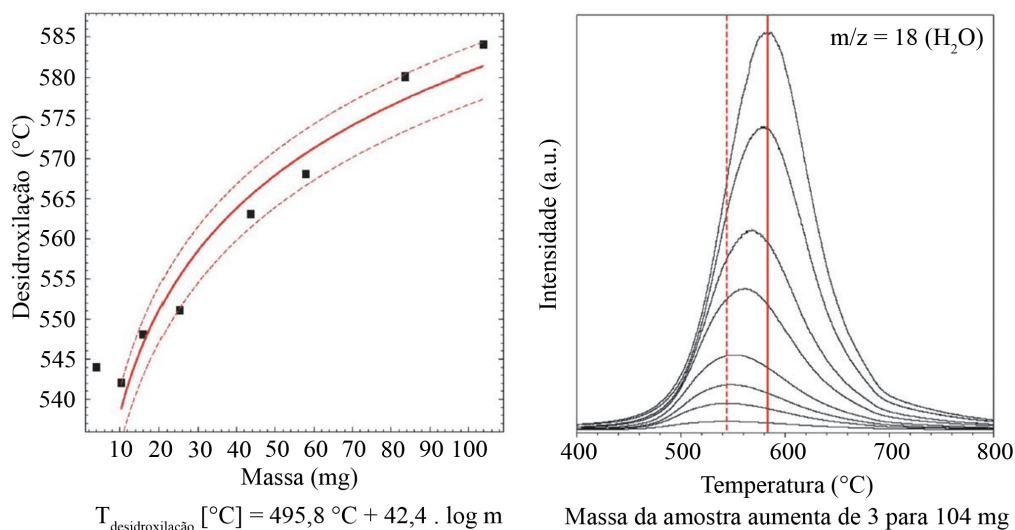


Figura 2. Curva PA da caulinita do caulim (esquerda) de Hirschau-Schnaittenbach/DE (teor de caulinita > 80%) recuperado da curva de MS da água evoluída ($m/z = 18$) durante a desidroxilação (direita).

Tabela 2. Condições de medidas da ATS.

Equipamento	TG/DSC/MS
Quantidade de amostra	100 mg
Tamanho de grão	Pó
Densidade aparente	Material solto, sem prensar
Material de referência	Cadinho vazio com tampa
Atmosfera do forno	50 ml / min ar + 20 ml / min N ₂
Cadinhos	Pt/Rh com tampa
Termopares	Pt/Pt 90 Rh10, tipo S
Intervalo de temperatura	isotérmico: 10 minutos a 35 °C dinâmico: 35–1000 (1400) °C
Taxa de aquecimento	10 K / minuto

não informados, estes foram os parâmetros utilizados nos resultados apresentados, e os desvios (principalmente na quantidade de amostra) serão especificados.

3. Exemplos na Detecção de Traços e Análise Quantitativa por ATS Unida a EGA

As curvas de MS dos gases evoluídos na decomposição térmica podem ser utilizadas como impressões digitais de um dado mineral. Especialmente os grupos hidroxila dos minerais argilosos podem ser aceitos como as provas para diferenciação⁸. Emmerich¹⁹ fornece uma compilação de impressões digitais de diferentes minerais argilosos. Adicionalmente, a EGA é bastante sensível para a detecção de concentrações muito baixas de gases liberados, fornecendo uma ferramenta para detectar traços de minerais acessórios em matérias-primas argilosas, que podem ser ilustrados com alguns exemplos.

3.1. Sulfato de bário em argilas brutas

O bário é o 14º elemento em abundância na crosta terrestre e é encontrado em todas as matérias-primas argilosas como Ba^{2+} trocável na superfície dos minerais argilosos ou como sais de bário. Apesar de sais de bário serem adicionados às matérias-primas argilosas para melhorar / controlar propriedades do produto como densidade ou cor, todos os sais solúveis de bário e as águas com estes sais dissolvidos são tóxicas. Assim, um limite de 100 ppm de Ba^{2+} foi estabelecido nas matérias-primas argilas que serão utilizadas em tintas e vernizes internos²². Nos casos em que a concentração de Ba^{2+} excede este limite, a fixação deste como barita insolúvel deve ser verificada. Uma concentração de 100 ppm de Ba^{2+} equivale a 0,86 cmol (+) / 100 g de Ba^{2+} trocável ou 0,017% de $BaSO_4$. Ambas as concentrações não são detectáveis nem por medidas de capacidade de troca de cátions, nem por análises de Difração de Raios X. As comparações das curvas de MS do SO_2 evoluído ($m/z = 64$) em testes preliminares de uma argila para cerâmica (TO-1) com uma mistura artificial de quartzo com 0,1% de $BaSO_4$ claramente indicam que a ATS pode ser utilizada para detectar baixas concentrações de $BaSO_4$ (Figura 3).

O desenvolvimento de um procedimento de medida para a detecção de concentrações tão baixas quanto as discutidas está em andamento em uma cooperação com a FGK (Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe GlasKeramik GmbH/DE) na estrutura do ART (Allianz Rohstoffforschung Ton).

3.2. Minerais argilosos expansíveis em caulins

Os caulins contribuem em cerca de 25% nas misturas cerâmicas e determinam a reologia de barbotinas para colagem a alta pressão e a plasticidade de misturas de argilas plásticas, assim como o comportamento na queima de peças cruas. Muita frequentemente, as matérias-primas argilosas e os caulins tem os resultados de ensaios de composição química e tamanho de partículas semelhantes⁴.

Uma análise mais detalhada do teor de fases minerais argilosas e do teor de sais solúveis revelam diferenças que são responsáveis por diferentes comportamentos reológicos. Dois caulins comerciais A e B, ambos contendo cerca de 85% de caulinita e 10% de ilita / muscovita, junto a teores menores de quartzo e feldspato, tiveram influências muito diferentes no comportamento reológico de barbotinas para colagem a alta pressão. As curvas de MS da evolução de água ($m/z = 18$) durante a desidroxilação da caulinita e dos silicatos de camadas 2:1 mostraram um “ombro” ou um segundo pico menor no lado de maior temperatura do pico da caulim A (Figura 4), que indica uma diferença na estrutura dos minerais argilosos. Pequenos teores de minerais com camadas interestratificadas de ilita / esmectita causam este comportamento, como as esmectitas dioctaédricas que tem, com frequência, vacâncias cis com uma temperatura de desidroxilação maior, em contraste com as ílitas com vacâncias trans¹², com uma menor temperatura de desidroxilação. O pico de desidroxilação largo e intenso da caulinita “mascarou” a desidroxilação da ilita. A prova

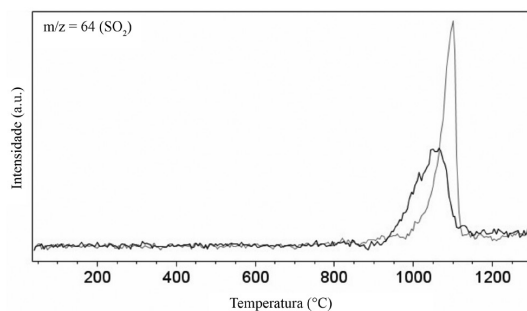


Figura 3. Curva de MS do SO_2 evoluído ($m/z = 64$) da TO-1 (linha preta) e da mistura artificial de quartzo e 0,1% de $BaSO_4$ (linha cinza).

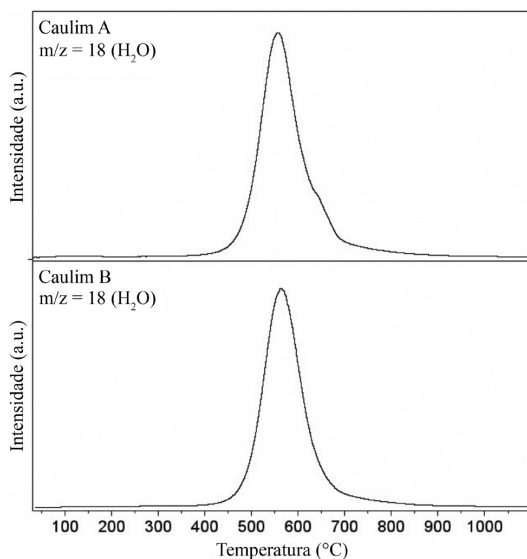


Figura 4. Curva de MS da água evoluída ($m/z = 18$); massa da amostra: 77 mg.

final dos minerais de camadas interestratificadas no caulim pode ser obtida de um ajuste de um Padrão de Difração de Raios X Unidimensional (ODPF, do inglês *One Dimensional XRD Pattern Fitting*).

3.3. Bentonitas ativadas por carbonato de sódio

As bentonitas também são usadas para controlar o comportamento reológico de barbotinas e misturas de argilas plásticas. As bentonitas ricas em Na^+ são superiores às bentonitas ricas em Ca^{2+} , que são duas vezes mais comuns que as bentonitas naturais ricas em Na^+ . Portanto, unidades produtivas de ativação alcalina são comuns no mundo todo para satisfazer a demanda por bentonitas ricas em Na^+ . Para o embarque internacional, diferentes documentos são necessários incluindo as declarações das alfândegas, e estas precisam de um método rápido e adequado para confirmar a adequação às regulamentações de declaração. Em cooperação com o BGR (Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais em Hannover), foi mostrado que a ATS-MS é, novamente, uma ferramenta útil para este propósito²³. Comumente, um pouco a mais de Na^+ do que a capacidade de troca de cátions da bentonita é adicionado como carbonato de sódio técnico (CST), que contém diferentes minerais de carbonato de sódio. Cinco bentonitas comerciais foram estudadas para identificar as bentonitas ativadas. Os resultados de Kaufhold et al.²³ são fornecidos no parágrafo seguinte.

A desidratação da #P1, #P2 e #P5 são típicas de esmectitas com cátions bivalentes (“ombro” para a temperatura maior na Figura 5 da esquerda). Portanto, estas amostras não foram ativadas com carbonato de sódio. Entretanto, a ativação das amostras #P3 e #P4 não pode ser excluída por considerar o pico de desidratação. Informações adicionais podem ser disponíveis pela investigação da curva MS do CO_2 , que mostrou calcita com um pico de decomposição em 712 °C (#P1), 629 °C (#P2) e 671 °C (#P5).

O pico “dobrado” ou duplo característico em temperaturas menores que 200 °C, entretanto, não foi

observado nestas amostras, confirmando a conclusão que as argilas não eram ativadas. Em contraste, as curvas de MS do CO_2 evoluído das amostras #P3 e #P4 mostram um pico dobrado fraco abaixo de 200 °C com um máximo do pico dominante a 120 °C (#P3) e 124 °C (#P4). Com base nos estudos das misturas das bentonitas preparadas com CST pode-se concluir que as amostras #P3 e #P4 foram ativadas. A #P3 foi possivelmente ativada com um déficit de carbonato de sódio enquanto a #P4 foi possivelmente ativada com excesso de carbonato de sódio, devido à relação sinal-ruído e à posição dos máximos dos picos nos picos duplos nas curvas do CO_2 abaixo dos 200 °C.

Em temperaturas elevadas, foi observada a decomposição da calcita inicial na #P3 a 728 °C, enquanto a amostra inicial #P4 continha teores muito baixos de carbonatos. Após a ativação, duas liberações de CO_2 a 501 °C e a 639 °C foram observadas, que não necessariamente poderiam ser associados ao tipo de carbonato. A liberação do CO_2 a 639 °C pode ser de CST não reagido.

3.4. AT Quantitativa e AT-Pulso

A AT quantitativa é comumente realizada tanto pela calibração da área dos picos da ATD, DSC ou EGA, ou pela determinação dos passos na perda de massa nas curvas de TG. A TG pode ser aplicada quando as reações de uma mistura estão claramente separadas. Infelizmente, a perda contínua de massa até elevadas temperaturas é comumente observada em misturas minerais como as matérias-primas argilosas, devido à sobreposição das reações térmicas (Figuras 1 a 6). Os modernos instrumentos de ATS com AT-Pulso (ATP) abrem novas oportunidades para as calibrações *online* dos sinais de EGA e as análises quantitativas de misturas de minerais.

A ATP é baseada na injeção de um volume definido de gás dentro de um fluxo de um gás portador inerte. Assim, a ATP pode ser aplicada na calibração quantitativa dos sinais de EGA em dispositivos com ATS acoplados. A ATP também possibilita conduzir reações sólido-gás (como sorção e desorção de gases em sólidos, redução e oxidação de sólidos ou catálise heterogênea) com uma reação controladora do processo, com um monitoramento simultâneo das mudanças na massa, na composição e nos efeitos térmicos^{24,25}.

A aplicação da ATP para a análise quantitativa de carbonatos é ilustrada para uma mistura artificial de caulim e calcita. Enquanto as curvas DSC mostram duas reações endotérmicas distintas causadas pela desidroxilação da caulinita e pela decomposição do carbonato, ambas as reações não podem ser separadas na curva de TG (Figura 6a). As curvas de MS da água evoluída da caulinita e do CO_2 da calcita revelam as reações que se sobrepõem (Figura 6a). Um segmento isotérmico a 1100 °C foi adicionado sequencialmente ao programa tempo-temperatura e pulsos de CO_2 de 250µl ou 1000µl foram injetados (Figura 6b). A intensidade integral média dos picos dos pulsos foi de 487 unidades arbitrárias (a.u., do inglês *arbitrary units*) e 1976 a.u., respectivamente. Por uma regra de três, a intensidade integrada do pico do CO_2 liberado da calcita adicionada

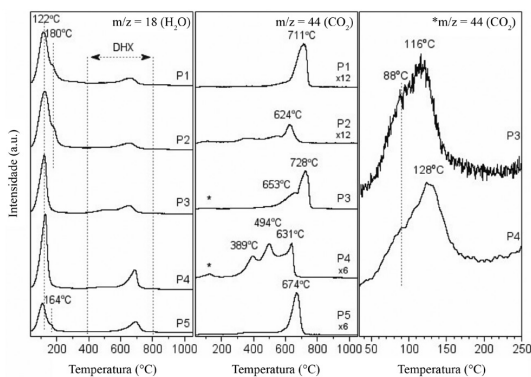


Figura 5. Curva de MS da água evoluída durante ATS de cinco bentonitas comerciais (P1 a P5). Fatores de multiplicação para amplificar as intensidades são indicados. Na figura da direita, uma ampliação do intervalo de baixa temperatura das bentonitas P3 e P4 é mostrado. Fonte: Kaufhold et al.²³.

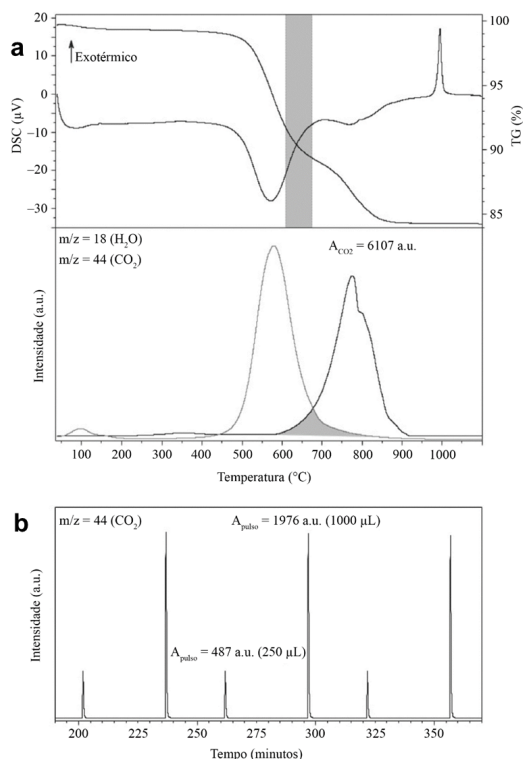


Figura 6. (a) Curvas de DSC, TG e MS ($m/z = 18$ e $m/z = 44$) de uma mistura de caulim (caulinita > 80%) e calcita; e (b) curva de MS ($m/z = 44$) durante intervalo de pulso.

na mistura se iguala a um volume de 3,1 ml. O CO_2 foi injetado a uma temperatura de 26 °C, que resultou em uma densidade do gás de 1,7795 g/ml. Assim, 5,51 g de CO_2 foram liberados da amostra. Cálculos estequiométricos deram como resultado que 12,6 mg de CaCO_3 foram adicionados ao caulim.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Marcel Engels (FGK/DE) e a Stephan Kaufhold (BGR/DE) como parceiros de cooperação nos estudos da ATS e a Laure Delavernhe (KIT/DE) pelo auxílio nas medidas com a ATS.

Referências

- BERGAYA, F., LAGALY, G. Chapter 1 – General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. In: *Developments in Clay Science*. Ed.: Bergaya, F.; Lagaly, G., (2013) 1-20
- MURRAY, H. H. (Ed.). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and application of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*. Burlington 2006, 180
- PETRICK, K.; et al.: Character and amount of IS mixedmixed layer minerals and physicalchemical parameters of two ceramic clays from Westerwald, Germany: Implications for processing properties. *Clay. Clay Min.* 59(2011) [1] 58–74
- ENGELS, M.; et al.: SIMSAN – Simulationsunterstützte Entwicklung prozessstabiler Rohstoffkomponenten und Suspensionen für die Produktion von Sanitärkeramik auf der

Basis modifizierter Mineraloberflächen, Schlussbericht zum BMBF-Vorhaben 03G0716. 2012

- EMMERICH, K. et al. Characterization of mineral surfaces in ceramic clays. *cfi/Ber. DKG*, v. 89, E32-E38, 2012.
- LE CHATELIER, H. De L'action de la chaleur sur les argiles. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, v. 10, 204-211, 1887.
- MACKENZIE, R.C.: A history of thermal analysis. *Thermochemica Acta* 73(1984) [Special Issue] 251–367
- ROUQUEROL, F. et al. Chapter 2.12 – Thermal analysis. In: *Developments in Clay Science*. Ed. B. Faiza and Gerhard, L. (2013) 361–380
- MüllerVonmoos, M. et al. DTATGMS in the investigation of clays: quantitative determination of H_2O , CO and CO_2 by evolved gas analysis with a mass spectrometer. *Thermochemica Acta*, v. 20, 387-393, 1977.
- KAISERSBERGER, E. Gas analytical methods of thermal analysis in comparison. *Thermochemica Acta*, v. 29, 215-220, 1979.
- PARSONS, A. J. et al. Evolved gas analysis (EGA) of brick clays. *Journal of Thermal Analysis*, v. 48, 49-62, 1997.
- DRITS, V. A. et al. An improved model for structural transformations of heattreated aluminous dioctahedral 2: 1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, v. 43, n. 6, 718-731, 1995.
- WOLTERS, F., EMMERICH, K. Thermal reactions of smectites – relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochemica Acta*, v. 462, 80-88, 2007.
- CRNKOVIC, P. M. et al. Kinetics study of SO_2 sorption by Brazilian dolomite using thermogravimetry. *Thermochemica Acta*, v. 447, 161-166, 2006.
- HEMMIGER, W. F., CAMMENGA, H. K. *Methoden der Thermischen Analyse*. Heidelberg 1989, 299
- MACKENZIE, R. C. *The differential thermal investigation of Clays*. Mineralogical Society, London, 1957
- SmykatzKloss, W. *Differential thermal analysis (11)*. Berlin 1974, 185
- ORTEGA, A. CRTA or TG? *Thermochemica Acta*, v. 298, 205-214, 1997.
- EMMERICH, K. Thermal analysis for characterisation and processing of industrial minerals. In: *EMU Notes in Mineralogy: Advances in the Characterization of Industrial Minerals*. Ed.: G. Christidis, 2011, 129–170
- MCADIE, H.G.: Recommendations for reporting thermal analysis data. *Clay. Clay Min.* 17 (1969) [1] 41–42
- SmykatzKloss, W.; et al.: Applications of thermal methods in the geosciences. In: *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Ed.: M.E. Brown and P.K. Gallagher, Amsterdam 2003
- Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Umweltkriterien für die Vergabe des EG-Umweltzeichens für Innenfarben und lacke. *Amtsblatt der Europäischen Union* 14.7.2009 L 181 (2008) 39–48
- KAUFHOLD, S. et al. Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites. *Applied Clay Science*, v. 86, 23-37, 2013.
- MACIEJEWSKI, M. et al. Novel pulse thermal analysis method and its potential for investigating gassolid reactions. *Thermochemica Acta*, v. 295, 167-182, 1997.
- MACIEJEWSKI, M. et al. Pulse thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 56, 627-637, 1999.