



Kajian Dehidroksilasi Termal Kaolin menjadi Metakaolin menggunakan Analisis Termogravimetri

Aprilina Purbasari^{a*}, Tjokorde Walmiki Samadhi^b

^aDepartemen Teknik Kimia, FT, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto, SH, Semarang 50275

^bDepartemen Teknik Kimia, FTI, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha No. 10, Bandung 40132

*Corresponding author: aprilina.purbasari@che.undip.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.17.1.47337.105-112

Received 06 January 2021, Accepted 18 February 2021, Published 08 March 2021

Kata kunci:

dehidroksilasi termal;
kaolin;
metakaolin.

ABSTRAK. Kaolin merupakan mineral yang banyak dimanfaatkan di berbagai industri. Kaolin dapat diubah menjadi metakaolin yang lebih reaktif melalui proses dehidroksilasi termal. Pada penelitian ini, proses dehidroksilasi termal kaolin dari Bangka Belitung menjadi metakaolin dikaji menggunakan analisis termogravimetri pada rentang suhu 30 – 900 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit dalam lingkungan atmosfer udara. Kaolin mengalami empat tahap dekomposisi dan dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin terjadi pada suhu sekitar 450 – 600 °C. Berdasarkan metode Coats dan Redfern, dehidroksilasi kaolin mengikuti model reaksi order satu dengan energi aktivasi 271,66 kJ/mol dan faktor pre-eksponensial $6,13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Hasil analisis menggunakan spektroskopi *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) pada kaolin setelah dipanaskan pada suhu 550 °C selama 3 jam menunjukkan bahwa sebagian besar kaolin telah berubah menjadi metakaolin.

Keywords:

thermal dehydroxylation;
kaolin;
metakaolin.

ABSTRACT. Study of Thermal Dehydroxylation of Kaolin to Metakaolin using Thermogravimetric Analysis. Kaolin is a mineral that is widely used in various industries. Kaolin can be converted into metakaolin which is more reactive through thermal dehydroxylation processes. In this study, thermal dehydroxylation process of Bangka Belitung kaolin into metakaolin was studied using thermogravimetric analysis in a temperature range of 30 – 900 °C with a heating rate of 10 °C/min in an air atmosphere condition. Kaolin underwent four stages of decomposition and dehydroxylation of kaolin into metakaolin occurred at temperatures around 450 – 600 °C. Based on the Coats and Redfern method, kaolin dehydroxylation followed first order reaction model with activation energy of 271.66 kJ/mol and pre-exponential factor of $6.13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. The analysis using X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy on kaolin after heating at temperature of 550 °C for 3 hours showed that most of the kaolin had turned into metakaolin.

PENDAHULUAN

Kaolin merupakan salah satu jenis lempung dengan kandungan utamanya mineral kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolin berwarna putih atau hampir putih dengan plastisitas dan kekuatan yang rendah. Kaolin telah banyak digunakan di industri, antara lain sebagai bahan pelapis dan pengisi di industri kertas; bahan baku di industri keramik dan refraktori; serta bahan pengisi di industri cat, polimer, dan *fiberglass* (Pruett, 2016). Kaolin yang komponen utamanya silikon (Si) dan aluminium (Al) juga telah banyak digunakan untuk sintesis berbagai tipe zeolit, hidrosodalit, dan faujasit (Cristobal *et al.*, 2010; Davidovits, 2008). Cadangan kaolin di Indonesia cukup besar, yaitu sekitar 66 juta ton, yang tersebar terutama di Bangka Belitung dan Kalimantan, serta di Sumatera, Jawa, dan Sulawesi (Daud, 2015).

Kaolinit mempunyai struktur kristal pseudo-heksagonal yang tersusun dari lembaran tetrahedral silika dan oktahedral alumina (Cheng *et al.*, 2010). Reaktivitas kaolinit dalam kaolin dapat ditingkatkan dengan mengubahnya menjadi metakaolin melalui proses termal (Stubna *et al.*, 2006; Ilic *et al.*, 2010) dan mekanis (Valaskova *et al.*, 2011; Dellisanti and Valdre, 2012; Mitrovic and Zdujic, 2014). Metakaolin banyak dimanfaatkan di industri semen karena dapat meningkatkan kualitas sifat mekanis dan daya tahan beton yang dihasilkan, serta mengurangi kebutuhan klinker sehingga dapat mengurangi konsumsi energi dalam produksi semen (Rashad, 2013). Selain itu, metakaolin juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku geopolimer. Geopolimer merupakan polimer anorganik yang terdiri dari ikatan Si–O–Al dan dapat digunakan sebagai alternatif

pengganti semen Portland dengan konsumsi energi dan emisi gas CO₂ pada proses produksinya yang lebih rendah dibandingkan semen Portland (Davidovits, 2017).

Kaolin pada proses termal akan berubah menjadi metakaolin melalui proses dehidroksilasi yang dimulai pada suhu sekitar 420 °C. Pada proses dehidroksilasi tersebut struktur kaolinit berubah dari kristal menjadi amorf (Varga, 2007). Dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin mengikuti reaksi pada persamaan (1).



Pada penelitian ini, proses dehidroksilasi termal kaolin dari Kepulauan Bangka Belitung menjadi metakaolin dikaji menggunakan analisis termogravimetri, yaitu berdasarkan kehilangan massa selama pemanasan. Kajian meliputi model reaksi dan parameter kinetika pada proses dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin. Hasil penelitian ini diharapkan dapat bermanfaat dalam pengolahan kaolin Bangka Belitung menjadi metakaolin dengan proses termal.

METODE PENELITIAN

Kaolin yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari Kepulauan Bangka Belitung. Kandungan oksida dalam kaolin berdasarkan hasil analisis XRF (*X-Ray Fluorescence*) ditunjukkan oleh Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi oksida kaolin.

Oksida	Kadar (%berat)
SiO ₂	46,40
Al ₂ O ₃	36,50
Fe ₂ O ₃	1,01
CaO	0,17
MgO	0,18
K ₂ O	0,96
Na ₂ O	0,16
MnO	0,007
TiO ₂	0,35
P ₂ O ₅	0,28
SO ₃	<0,001
LOI	13,30
H ₂ O	0,60

Karakterisasi Termal serta Penentuan Model Reaksi dan Parameter Kinetika Dehidroksilasi Kaolin

Karakterisasi termal kaolin menggunakan alat TGA (*Thermogravimetric Analysis, LINSEIS STA Platinum Series*) pada suhu ruang hingga 900 °C dengan laju pemanasan 10 °C/menit dalam lingkungan atmosfer udara. Data dari analisis termogravimetri pada rentang dekomposisi 0,1 < α < 0,9 digunakan untuk menentukan parameter kinetika menggunakan persamaan Coats dan Redfern. Penjabaran penurunan persamaan Coats dan Redfern (Georgieva *et al.*, 2013) terkait kinetika non isothermal untuk dekomposisi padatan mengikuti persamaan (2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

Keterangan:

f(α) = fungsi model mekanisme reaksi

α = konversi padatan yang dihitung berdasarkan persamaan (3).

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3)$$

Keterangan

m_i = massa padatan awal

m_f = massa padatan akhir

m = massa padatan pada waktu tertentu

Fungsi model mekanisme dalam bentuk diferensial f(α) dan integral g(α) untuk berbagai model mekanisme ditunjukkan oleh Tabel 2.

Tabel 2. Model mekanisme reaksi padat (Khawam and Flanagan, 2005).

Model Mekanisme	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Model Order Reaksi		
Order 0	1	α
Order 1	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Order 2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Order 3	$(1 - \alpha)^3$	$0,5[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
Model Kontraksi Geometris		
Kontraksi silinder	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Kontraksi bola	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Model Nukleasi		
Avrami-Erofeev (A2)	$2(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev (A3)	$3(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev (A4)	$4(1 - \alpha)[-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Model Difusi		
Difusi 1 dimensi	$\frac{1}{2} \alpha^{-1}$	α^2
Difusi Jander (3 dimensi)	$2(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}] - 1$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$

Konstanta kecepatan reaksi, k , dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius (4).

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \quad (4)$$

Keterangan:

A = faktor preeksponensial

E_a = energi aktivasi

R = konstanta gas

T = suhu absolut

Substitusi persamaan (4) ke persamaan (2) menghasilkan persamaan (5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Pada kecepatan pemanasan konstan ($dT/dt = \beta$) maka:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{1}{\beta}\right) \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

Penyelesaian persamaan (6) dengan metode Coats dan Redfern menghasilkan persamaan (7).

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{A.R}{\beta.E_a} \left[1 - \frac{2R.T}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R.T} \quad (7)$$

Pada umumnya harga $2R.T/E_a \ll 1$ sehingga persamaan (7) dapat dikonversikan menjadi persamaan (8).

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{A.R}{\beta.E_a} - \frac{E_a}{R.T} \quad (8)$$

atau

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{A.R}{\beta.E_a} - \left(\frac{E_a}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

Plot $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$ terhadap $\frac{1}{T}$ dari persamaan (9) akan menghasilkan garis linier. Model mekanisme dehidroksilasi kaolin beserta parameter kinetika (energi aktivasi dan faktor preeksponensial) dapat diperoleh dari persamaan regresi yang mempunyai harga R^2 terbesar. Energi aktivasi dapat ditentukan dari *slope*, sedangkan faktor preeksponensial dapat ditentukan dari intersep pada persamaan regresi.

Dehidroksilasi Kaolin dan Karakterisasi Metakaolin

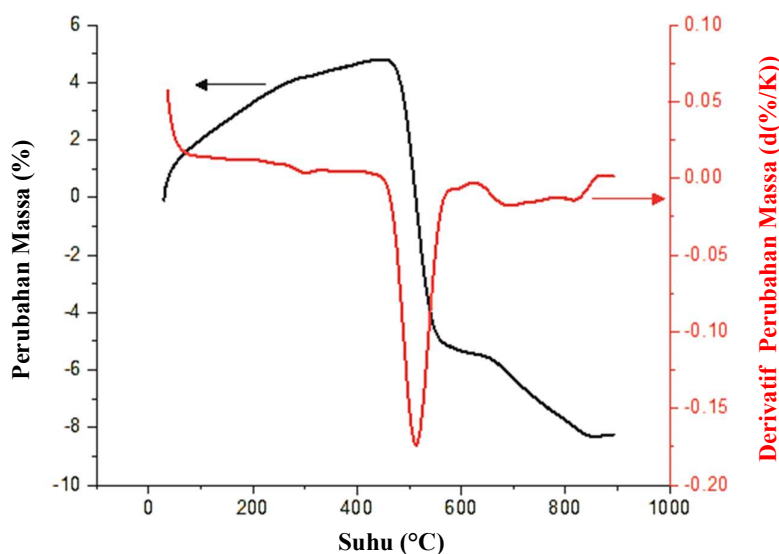
Berdasarkan hasil karakterisasi termal, kaolin didehidroksilasi menjadi metakaolin pada suhu 550 °C selama 3 jam di tungku pembakaran listrik. Produk metakaolin kemudian dikarakterisasi dengan alat XRD (*X-Ray Diffraction*) dan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Analisis XRD untuk mengetahui kandungan mineral dan kristalinitas dilakukan dengan alat XRD *Bruker D8 Advance* pada suhu ruang dengan kondisi operasi 40 kV, 35 mA, radiasi $\text{CuK}\alpha$, dan sudut pemindaian (2θ) = 5° – 80° dengan kecepatan 0,9°/menit. Data prosentase kristalinitas diperoleh berdasarkan perbandingan luas puncak kristal terhadap luas total difraktogram. Adapun analisis FTIR dengan teknik pelet KBr untuk mengetahui kandungan gugus fungsional menggunakan alat *Shimadzu IR Prestige-21* pada jangkauan spektra 4500 – 400 cm^{-1} .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Termogravimetri Kaolin

Hasil analisis termogravimetri kaolin pada rentang suhu ruang (30 °C) hingga 900 °C disajikan pada Gambar 1. Terdapat 4 tahap dekomposisi kaolin, yaitu pada suhu di bawah 200 °C, suhu antara 200 – 450 °C, suhu antara 450 – 600 °C, dan suhu antara 600 – 900 °C. Dekomposisi pada suhu di bawah 200 °C menunjukkan terjadinya penguapan air yang terabsorpsi dalam pori dan di permukaan kaolin. Dekomposisi pada suhu 200 – 450 °C terjadi proses predehidrasi, yaitu terjadi reorganisasi pada lapisan oktahedral dari kaolin. Selanjutnya, pada suhu 450 – 600 °C terjadi dehidroksilasi kaolin membentuk metakaolin (Cheng *et al.*, 2012). Kaolin pada tahap ini mengalami kehilangan massa sebesar 9,95% yang berasal dari pelepasan air, seperti yang ditunjukkan pada persamaan (1) dengan suhu puncak maksimum sebesar 507 °C. Sementara itu, pada suhu 600 – 900 °C terjadi dehidroksilasi kaolin lebih lanjut yang menunjukkan kehilangan massa sebesar 2,83% (Wang *et al.*, 2011).

Suhu puncak maksimum pada dehidroksilasi kaolin Bangka Belitung yang diperoleh lebih rendah jika dibandingkan suhu puncak maksimum dehidroksilasi kaolin dari Malaysia, Mexico, dan Algeria, yaitu masing-masing 523 °C (Khan *et al.*, 2017), 566 °C (Osornio-Rubio *et al.*, 2016), dan 591,1 °C (Sahnoune *et al.*, 2017); tetapi lebih tinggi dibandingkan suhu puncak maksimum dehidroksilasi kaolin dari China, yaitu 450 °C (Cheng *et al.*, 2010). Hal ini disebabkan kaolin yang merupakan bahan tambang dapat mempunyai struktur yang berbeda tergantung kondisi geologinya (Pruett, 2016). Struktur kaolinit mempunyai pengaruh yang paling besar terhadap suhu dehidroksilasi dibandingkan faktor-faktor lainnya seperti tekanan dan tekanan uap air parsial, serta laju pemanasan. Semakin rendah tingkat *disorder* pada struktur kaolinit menyebabkan semakin tinggi suhu dehidroksilasi (Cheng *et al.*, 2012).



Gambar 1. Hasil analisis termogravimetri kaolin.

Model Reaksi dan Parameter Kinetika Dehidroksilasi Kaolin

Data penurunan massa yang diperoleh dari analisis termogravimetri pada rentang suhu 450 – 600 °C digunakan untuk menentukan model reaksi yang sesuai untuk proses dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin dengan metode

Coats dan Redfern. Tabel 3 menunjukkan parameter kinetika dari tiga model mekanisme reaksi yang memiliki harga R^2 terbesar dibandingkan model-model lainnya. Persamaan regresi yang dihasilkan oleh model reaksi order 1 memiliki R^2 terbesar, yaitu 0,988. Dengan demikian proses dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin mengikuti model reaksi order 1 dimana kecepatan reaksi bergantung linier dengan konsentrasi reaktan (kaolin), sama seperti hasil yang diperoleh Erasmus (2016).

Adapun parameter kinetika yang diperoleh pada model reaksi order 1, meliputi energi aktivasi dan faktor preeksponensial, masing-masing sebesar 271,66 kJ/mol dan $6,13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Berdasarkan energi aktivasi yang diperoleh maka dapat diketahui kebutuhan energi minimum agar reaksi dehidroksilasi kaolin dapat berlangsung, sementara dari faktor preeksponensial atau faktor frekuensi dapat diketahui frekuensi tumbukan molekul reaktan pada kondisi standar. Menurut Khan *et al.* (2017), energi aktivasi pada reaksi dehidroksilasi kaolin berada pada rentang 140 – 300 kJ/mol. Adapun harga faktor preeksponensial reaksi padatan order 1 berada pada rentang 10^5 hingga 10^{18} s^{-1} (Georgieva *et al.*, 2013). Dengan demikian parameter kinetika yang diperoleh pada penelitian ini tidak jauh berbeda dengan literatur.

Tabel 3. Parameter kinetika yang diperoleh dengan metode Coats dan Redfern.

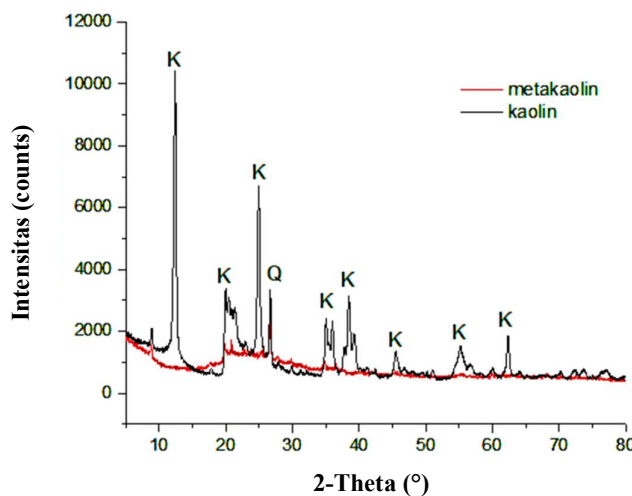
Model mekanisme	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	R^2
Reaksi order 1	271,66	$6,13 \times 10^{15}$	0,988
Nukleasi Avrami-Erofeev (A2)	129,30	$1,29 \times 10^6$	0,987
Difusi Jander (3 dimensi)	493,98	$3,41 \times 10^{29}$	0,978

Dehidroksilasi Kaolin

Hasil analisis menggunakan termogravimetri dibuktikan melalui dehidroksilasi kaolin menjadi metakaolin pada suhu 550 °C selama 3 jam di tungku pembakaran listrik. Hasil dehidroksilasi kaolin kemudian dianalisis kandungan mineral dan kristalinitasnya dengan XRD, serta dianalisis kandungan gugus fungsionalnya dengan FTIR.

Analisis XRD

Hasil analisis XRD kaolin mula-mula dan setelah mengalami proses dehidroksilasi pada suhu 550 °C selama 3 jam menjadi metakaolin ditunjukkan oleh Gambar 2. Pada kaolin terdapat puncak-puncak yang berasal dari mineral kaolinit (JCPDS No. 89-6538) dan juga kuarsa atau SiO_2 (JCPDS No. 89-8934). Puncak-puncak kaolinit tidak banyak ditemukan pada metakaolin. Hal ini menunjukkan bahwa sebagian besar kaolin telah berubah menjadi metakaolin.



Gambar 2. Hasil analisis XRD kaolin dan metakaolin (Ket.: K = kaolinit, Q = kuarsa).

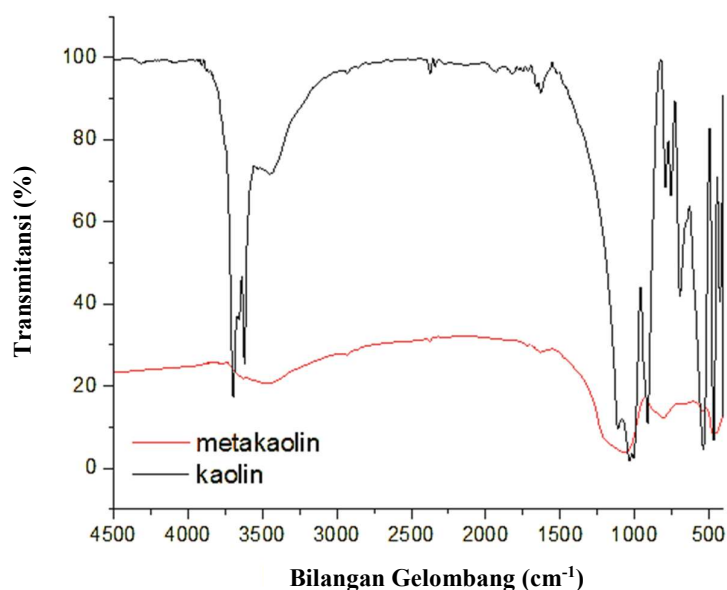
Berdasarkan hasil analisis XRD juga dapat diketahui struktur bahan kaolin dan metakaolin seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 4. Pada kaolin terdapat struktur kristal sebesar 78,6% dan pada metakaolin sebesar 37,1%. Hasil ini menguatkan bahwa kaolin telah berubah menjadi metakaolin yang mempunyai struktur amorf (Davidovits, 2008).

Tabel 4. Struktur bahan berdasarkan hasil analisis XRD.

Bahan	Struktur	
	Kristal (%berat)	Amorf (%berat)
Kaolin	78,6	21,4
Metakaolin	37,1	62,9

Analisis FTIR

Spektra hasil analisis FTIR fungsional pada kaolin dan metakaolin masing-masing ditunjukkan oleh Gambar 3. Kaolin mengandung gugus Si–O (*in-plane bending vibration*) pada bilangan gelombang 469 cm^{-1} , Si–O–Al (*bending vibration*) pada bilangan gelombang 540 cm^{-1} , Si–O (*symmetrically stretching vibration*) pada bilangan gelombang 694 cm^{-1} , Al–O (4 *coordinated Al–O stretching vibration*) pada bilangan gelombang 798 cm^{-1} , Si(Al)–O (*asymmetrical vibration*) pada bilangan gelombang 1008 cm^{-1} , Si–O (*symmetrical vibration*) pada bilangan gelombang 1080 – 1100 cm^{-1} , serta air atmosferik yang teradsorpsi pada bilangan gelombang 1600 cm^{-1} dan 3400 cm^{-1} . Selain itu kaolin juga mengandung gugus Al–OH (6 *coordinated Al–O stretching vibration*) pada bilangan gelombang 914 cm^{-1} , *inner hydroxyl* atau OH pada bilangan gelombang 3612 – 3623 cm^{-1} , dan *outer hydroxyl* atau OH pada bilangan gelombang 3677 – 3707 cm^{-1} yang merupakan karakteristiknya (Davidovits, 2008; Febrero *et al.*, 2015).

**Gambar 3.** Hasil analisis FTIR kaolin dan metakaolin.

Puncak serapan dari gugus Al–OH (6 *coordinated Al–OH stretching vibration*) pada metakaolin ditunjukkan oleh bilangan gelombang 914 cm^{-1} , *inner hydroxyl* atau OH pada bilangan gelombang 3612 – 3623 cm^{-1} , dan *outer hydroxyl* atau OH pada bilangan gelombang 3677 – 3707 cm^{-1} yang merupakan karakteristik dari kaolin tidak tampak. Hasil ini menunjukkan bahwa kaolin telah berubah menjadi metakaolin (Ilic *et al.*, 2010; Osornio-Rubio *et al.*, 2016).

KESIMPULAN

Kajian dehidroksilasi termal kaolin Bangka Belitung menjadi metakaolin menggunakan analisis termogravimetri menunjukkan bahwa dehidroksilasi kaolin mulai terjadi pada suhu sekitar 450 °C dan mengikuti model reaksi order 1 dengan energi aktivasi sebesar 271,66 kJ/mol dan faktor pre eksponensial sebesar $6,13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Sementara itu, hasil analisis XRD dan FTIR pada kaolin setelah mengalami proses dehidroksilasi pada suhu 550 °C selama 3 jam menunjukkan sebagian besar kaolin telah berubah menjadi metakaolin.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Teknologi Mineral dan Bahan Anorganik, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung sebagai tempat berlangsungnya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., and Frost, R.L., 2012. The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes – A Review. *Thermochimica Acta* 545, 1–13. doi: 10.1016/j.tca.2012.04.005.
- Cheng, H., Yang, J., Liu, Q., He, J., and Frost, R.L., 2010. Thermogravimetric Analysis–Mass Spectrometry (TG–MS) of Selected Chinese Kaolinites. *Thermochimica Acta* 507–508, 106–114. doi: 10.1016/j.tca.2010.05.007.
- Cristobal, A.G.S, Castello, R., Luengo, M.A.M., and Vizcayno, C., 2010. Zeolites Prepared from Calcined and Mechanically Modified Kaolins: A Comparative Study. *Applied Clay Science* 49, 239–246. doi: 10.1016/j.clay.2010.05.012.
- Daud, D., 2015. Kaolin sebagai Bahan Pengisi pada Pembuatan Kompon Karet: Pengaruh Ukuran dan Jumlah terhadap Sifat Mekanik-Fisik. *Jurnal Dinamika Penelitian Industri* 26(1), 41–48. doi: 10.28959/jdpi.v26i1.701.
- Davidovits, J., 2008. *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second ed. Institut Géopolymère, Saint-Quentin.
- Davidovits, J., 2017. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology* 8(3), 335–350. doi: 10.4416/JCST2017-00038.
- Dellisanti, F. and Valdre, G., 2012. The Role of Microstrain on the Thermostructural Behaviour of Industrial Kaolin Deformed by Ball Milling at Low Mechanical Load. *International Journal of Mineral Processing* 102–103, 69–77. doi: 10.1016/j.minpro.2011.09.011.
- Erasmus, E., 2016. The Influence of Thermal Treatment on Properties of Kaolin. *Hemijaska Industrija* 70(5), 595–601. doi: 10.2298/HEMIND150720066E.
- Febrero, L., Granada, E., Patiño, D., Eguía, P., and Regueiro, A., 2015. A Comparative Study of Fouling and Bottom Ash from Woody Biomass Combustion in A Fixed-Bed Small-Scale Boiler and Evaluation of the Analytical Techniques Used. *Sustainability* 7, 5819–5837. doi: 10.3390/su7055819.
- Georgieva, V., Vlaev, L., and Gyurova, K., 2013. Non-Isothermal Degradation Kinetics of CaCO₃ from Different Origin. *Journal of Chemistry* 2013, 1–12. doi: 10.1155/2013/872981.
- Ilic, B.R., Mitrovic, A.A., and Milicic, L.R., 2010. Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin. *Hemijaska Industrija* 64(4), 351–356. doi: 10.2298/HEMIND100322014I.
- Khan, M.I., Khan, H.U., Azizli, K., Sufian, S., Man, Z., Siyal, A.A., Muhammad, N., and ur Rehman, M.F., 2017. The Pyrolysis Kinetics of the Conversion of Malaysian Kaolin to Metakaolin. *Applied Clay Science* 146, 152–161. doi: 10.1016/j.clay.2017.05.017.
- Khawam, A. and Flanagan, D.R., 2005. Role of Isoconversional Methods in Varying Activation Energies of Solid-State Kinetics II. Nonisothermal Kinetic Studies. *Thermochimica Acta* 436, 101–112. doi: 10.1016/j.tca.2005.05.015.
- Mitrovic, A. and Zdujic, M., 2014. Preparation of Pozzolanic Addition by Mechanical Treatment of Kaolin Clay. *International Journal of Mineral Processing* 132, 59–66. doi: 10.1016/j.minpro.2014.09.004.
- Osornio-Rubio, N.R., Torres-Ochoa, J.A., Palma-Tirado, M.L., Jiménez-Islas, H., Rosas-Cedillo, R., Fierro-Gonzalez, J.C., and Martínez-González, G.M., 2016. Study of the Dehydroxylation of Kaolinite and Alunite from a Mexican Clay with DRIFTS-MS. *Clay Minerals* 51, 55–68. doi: 10.1180/claymin.2016.051.1.05.
- Pruett, R.J., 2016. Kaolin Deposits and Their Uses: Northern Brazil and Georgia, USA. *Applied Clay Science* 131, 3–13. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.048.
- Rashad, A.M., 2013. Metakaolin as Cementitious Material: History, Scours, Production and Composition – A Comprehensive Overview. *Construction and Building Materials* 41, 303–318. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.
- Sahnoune, F., Heraiz, M., Belhouchet, H., Saheb, N., and Redaoui, D., 2017. Thermal Decomposition Kinetics of Algerian Tamazarte Kaolin by Differential Thermal Analysis (DTA). *Acta Physica Polonica A* 131(3), 382–385. doi: 10.12693/APhysPolA.131.382.
- Stubna, I., Varga, G., and Trnik, A., 2006. Investigation of Kaolinite Dehydroxylations is Still Interesting. *Építőanyag* 58, 6–9. doi: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2006.2.

- Valaskova, M., Barabaszova, K., Hundakova, M., Ritz, M., and Plevova, E., 2011. Effects of Brief Milling and Acid Treatment on Two Ordered and Disordered Kaolinite Structures. *Applied Clay Science* 54, 70–76. doi: 10.1016/j.clay.2011.07.014.
- Varga, G., 2007. The Structure of Kaolinite and Metakaolinite. *Épitoanyag* 59, 6–9. doi: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2007.2.
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., and Zhang, S., 2011. Characterization and Thermal Behavior of Kaolin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 105, 157–160. doi: 10.1007/s10973-011-1385-0.