



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICOS FILOSSILICATOS
CAULÍNÍTCOS APÓS SINTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUAS
PROPRIEDADES PARA APLICAÇÕES ELETRÔNICAS**

Bruno Froelich Giora Vieira
00148204

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves
Coorientadora: Ph.D. Gisèle Lecomte-Nana

Dezembro, 2019

Bruno Froelich Giora Vieira

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICOS FILOSSILICATOS
CAULINÍTICOS APÓS SINTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE SUAS
PROPRIEDADES PARA APLICAÇÕES ELETRÔNICAS**

Trabalho de Diplomação apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais. Desenvolvido em parceria com a École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle da Université de Limoges, França.

Orientadora: Dr^a. Annelise Kopp Alves, UFRGS

Coorientadora: Ph.D. Gisèle Lecomte-Nana, ENSIL-ENSCI

Porto Alegre, Dezembro, 2019.

*“Audaces fortuna juvat” - O bom êxito
depende de deliberações arriscadas.*

(Provérbio latino)

RESUMO

Argilominerais como caulinitas e haloisitas são comumente usados em diversas aplicações tanto em cerâmicas tradicionais quanto em cerâmicas de alto valor agregado devido a sua abundância natural, baixo custo e boa capacidade de processamento. O presente estudo visa compreender o funcionamento desses materiais para possíveis aplicações microeletrônicas futuras através do caracterizamento das propriedades desses cerâmicos filossilicatos antes e depois da sinterização a 1300 °C e 1400 °C. As amostras cerâmicas foram obtidas à base de caulim, haloisita e uma mistura desses dois componentes, cuja estrutura morfológica difere: enquanto a caulinita possui morfologia esférica e em forma de plaquetas, a haloisita apresenta-se em nanotubos. Uma outra mistura desses caulins com outros óxidos também foi caracterizada para ressaltar os efeitos das composições. Após obtenção das amostras através de *tape casting*, parte delas foram sinterizadas e analisadas quanto às suas propriedades físicas e mecânicas e suas propriedades dielétricas, visando o seu possível uso em alta tecnologia para aplicações eletrônicas no futuro. Os ensaios realizados para a caracterização foram: densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água, compressão diametral, constante dielétrica (ϵ'), perda dielétrica (também conhecida como tangente de perda, $\tan \delta$) e fator de perda dielétrica (ϵ''), além de análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados experimentais indicam que as melhores propriedades eletrônicas foram obtidas utilizando-se de maior temperatura de sinterização, tanto para os ensaios físicos quanto os mecânicos, explicados por uma melhor densificação e menor porosidade. Resultados razoáveis, porém não totalmente conclusivos também foram encontrados analisando-se a constante dielétrica, a perda dielétrica e o fator de perda dielétrica para as amostras de caulim sinterizadas à 1400 °C. Além disso, a observação da microestrutura indicou que uma melhor densificação ocorreu nas amostras de maiores temperaturas por terem porosidade reduzida, configurando assim um possível uso futuro em aplicações eletrônicas de alta tecnologia, principalmente para os cerâmicos oriundos de nanotubos de haloisita.

Palavras-chave: Caulim; Caulinita; Haloisita; Cerâmicos Filossilicatos; Propriedades Mecânicas; Propriedades Dielétricas; Porosidade, Microestrutura.

ABSTRACT

The present study aims at characterizing the differences in properties of use for various phyllosilicates-based ceramics shaped by tape casting before and after sintering at 1300°C and 1400°C. In this work, the ceramics samples were prepared from kaolin, halloysite as main raw materials with less accessory phases, and a mixture of kaolin with halloysite. Another mixture with kaolin with other oxides were also characterized in order to highlight the effects of those compositions on the mechanical and dielectric properties in agreement with the structural and microstructure changes. Experimental results showed significant effects of the composition on dielectric properties and the sintering temperature on physical properties. Furthermore, the microstructure observation indicated that a better densification occurs on higher temperature samples decreasing the porosity. Dielectric constant (ϵ'), dielectric loss tangent ($\tan \delta$) and loss factor (ϵ'') were measured at 21 frequencies in the range 100 KHz to 1 MHz. The results reveal that kaolin KRG has a better dielectric property on the samples fired at 1300°C and 1400°C. Mechanical properties of the samples were analyzed by the use to the Brazilian test and it was shown a higher resistance from samples of mixtured kaolin and halloysite sintered at 1400°C. These results prove that the higher sinter temperature samples have the better results, explained by a better densification and lower porosity, in which, improved the resistance in the mechanical properties. Reasonable results were also found on the dielectric constant, dielectric loss tangent and loss factor of the dialectical properties.

Keywords: Kaolin; Kaolinite; Halloysite; Phyllosilicates Ceramics; Mechanical Properties; Dielectric Properties; Porosity, Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-------------------------------------|
| Figura 1 – Tetraedro silício-oxigênio | Error! Bookmark not defined. |
| Figura 2 - Representação esquemática de estruturas de camada 1:1 e 2:1 | 14 |
| Figura 3 - Estrutura da caulinita e da haloisita..... | 17 |
| Figura 4 - Estrutura dos filossilicatos | 18 |
| Figura 5 - Imagens de microscópios eletrônicos de varredura (MEV) | 19 |
| Figura 6 - Imagens de microscópio eletrônico de transmissão (MET) | 21 |
| Figura 7 - Desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização. | 233 |
| Figura 8 - Dimensões D e L (até 50 mm) de um corpo de prova cilíndrico montado para o ensaio de compressão diametral através a aplicação de uma carga P | 25 |
| Figura 9 - Fluxograma do processo de colagem de lâminas cerâmicas | 29 |
| Figura 10 - Representação gráfica do processo de <i>tape casting</i> utilizado nesse trabalho ... | 30 |
| Figura 11 - Material usado para a colagem de lâminas cerâmicas (<i>tape casting</i>)..... | 30 |
| Figura 12 - Gráfico do Ciclo de Aquecimento utilizado para a Sinterização | 31 |
| Figura 13 - Gráfico da Constante Dielétrica vs Frequência das primeiras composições | 36 |
| Figura 14 - Gráfico da Tangente Delta vs Frequência das primeiras composições | 37 |
| Figura 15 - Gráfico da Constante Dielétrica vs Frequência das segundas composições..... | 38 |
| Figura 16 - Gráfico da Resistência Mecânica e Porosidade Aberta das primeiras composições | 40 |
| Figura 17 - Amostras sinterizadas à 1400°C e à 1300°C | 41 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Classificação dos filossilicatos | 15 |
| Tabela 2 - Composição química dos materiais iniciais crus, em percentual mássico (%) .. | 27 |
| Tabela 3 - Outras informações mineralógicas sobre os materiais iniciais crus | 28 |
| Tabela 4 - Microestrutura das primeiras composições | 43 |
| Tabela 5 - Microestrutura das segundas composições | 44 |

LISTA DE ABREVIATURAS

CA – Corrente Alternada

CC – Corrente Contínua

d_{001} – Distância Interplanar

DRX – Difração de Raios X

DTA – *Differential Thermal Analysis*

FRA – *Frequency Response Analysis*

HNT – *Halloysite nanotubes*

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

O – Octaedro

RMS – *Root Mean Square*

T – Tetraedro

TGA – *Thermogravimetric Analysis*

TMA – *Thermomechanical Analysis*

UTS – *Ultimate Tensile Strength*

XRD – *X-ray Diffraction*

XRF – *X-ray Fluorescence*

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | OBJETIVOS | 12 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1 | Silicatos..... | 13 |
| 3.2 | Filossilicatos..... | 13 |
| 3.2.1 | Caulim..... | 16 |
| 3.3 | Processo de sinterização..... | 22 |
| 3.4 | Ensaio de caracterização..... | 23 |
| 3.4.1 | Ensaio dielétrico | 23 |
| 3.4.2 | Ensaio mecânico | 24 |
| 3.4.3 | Ensaio físico | 25 |
| 3.4.4 | Morfologia, estrutura e microestrutura..... | 26 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 27 |
| 4.1 | Definição dos materiais..... | 27 |
| 4.2 | Processamento das amostras | 28 |
| 4.2.1 | Colagem de lâminas cerâmicas – <i>Tape Casting</i> | 28 |
| 4.3 | Ensaio de caracterização..... | 31 |
| 4.3.1 | Fases e composição química..... | 31 |
| 4.3.2 | Ensaio dielétrico | 32 |
| 4.3.3 | Ensaio físico | 32 |
| 4.3.4 | Ensaio mecânico | 33 |
| 4.3.5 | Microestrutura | 34 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 5.1 | Processamento das amostras | 35 |
| 5.2 | Ensaio dielétrico | 35 |
| 5.3 | Ensaio físico e mecânico | 39 |
| 5.3.1 | Porosidade e resistência mecânica | 39 |
| 5.4 | Microestrutura | 42 |
| 6 | CONCLUSÕES | 45 |
| 7 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 46 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 47 |

1 INTRODUÇÃO

O uso de filossilicatos é muito desenvolvido e conhecido na indústria de cerâmicas tradicionais, entre outros motivos, devido ao fato de estarem prontamente disponíveis na natureza e de serem de fácil transformação [1]. Atualmente tem crescido a pesquisa para aplicá-los em áreas de maior valor agregado por serem ambientalmente amigáveis, estarem amplamente presentes na natureza, terem baixo custo e também alta capacidade de processamento [2].

O desenvolvimento de produtos cerâmicos texturados - i.e., a textura cristalográfica sendo a distribuição de orientações de um policristal - é de grande interesse em diversos campos de estudo, variando desde eletrocerâmicas, biocerâmicas e cerâmicas reativas, tais quais as usadas em filtração e catálise [1]. Os filossilicatos em sua forma bruta e, portanto, natural, são materiais policristalinos que contém diversas fases mineralógicas, o que torna a sua análise estrutural bastante desafiadora [3]. Entretanto, eles oferecem a vantagem de terem partículas com tamanho específico e anisotropia e, por esse motivo, quando usado o processo de *tape casting* para moldar cerâmicas à base de caulim, um filossilicato, é possível obter a microestrutura preferencialmente orientada [4].

Dentre o grupo dos filossilicatos, estão presentes os argilominerais caulinita e haloisita. Ambos possuem similares estrutura, composição, procedência e aplicações. Os dois são silicatos de alumínio hidratado dioctaédricos. A haloisita tem a mesma composição química teórica da caulinita, à exceção do seu maior conteúdo de água, pelo fato de suas camadas estarem separadas por uma monocamada de moléculas de água, o que não ocorre na caulinita. Esta última normalmente possui sua morfologia plana, ao passo que a primeira pode apresentar morfologia tubular, esferoidal ou plana. Essa variação na morfologia está relacionada aparentemente às condições de cristalização e ocorrências geológicas.

Tanto a haloisita quanto a caulinita possuem propriedades físicas que as tornam adequadas para aplicações tecnológicas de grande interesse econômico. A caulinita é um mineral importante para a fabricação de refratários e síntese de zeólitos, e a haloisita está se tornando cada vez mais importante devido, especialmente, ao seu uso em aplicações de nanotecnologia, que aproveita sua morfologia tubular, por exemplo, na captura de compostos e produção de sistemas de distribuição [5].

Dessa forma, o presente estudo visa explorar a caracterização das propriedades físicas, dielétricas e mecânicas dos argilominerais à base de filossilicatos - caulinita e haloisita - antes e depois da sinterização a temperaturas previamente conhecidas na literatura, observando-se

o comportamento da constante dielétrica (ϵ'), da perda dielétrica (ou tangente de perda, $\tan \delta$) e fator de perda dielétrica (ϵ''). Também foram investigadas a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Em uma segunda etapa, procurou-se comparar amostras de caulim misturadas à óxido de zinco ou alumina para um melhor aprofundamento do trabalho. Finaliza-se com a caracterização das propriedades mecânicas das peças sinterizadas, com o teste mecânico de compressão diametral; bem como a análise da microestrutura utilizando microscopia eletrônica de varredura.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é realizar um estudo comparativo na avaliação das propriedades de filossilicatos cerâmicos de caulinita, cuja morfologia natural são esferas e plaquetas, analogamente com os filossilicatos de haloisita - de morfologia natural nanotubular -, antes e depois da sinterização em temperaturas estabelecidas, a fim de encontrar a melhor configuração dos componentes para uma possível utilização prática futura, principalmente em componentes com propósitos microeletrônicos em alta tecnologia, ao exemplo de semicondutores.

Para isso, como objetivos específicos, deseja-se avaliar as propriedades físicas (densidade aparente, porosidade aparente, absorção de água), mecânicas (teste de compressão diametral), dielétricas (constante dielétrica, perda dielétrica e fator de perda dielétrica) e caracterização microestrutural (usando MEV), visando entender o comportamento dos materiais de diferentes morfologias perante a sua modificação, além de permitir a comparação dos materiais entre si, antes e após sua sinterização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Silicatos

Os silicatos são materiais compostos principalmente por silício e oxigênio, os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre; conseqüentemente, a maior parte dos solos, rochas, argilas e areia pertencem à classificação de silicatos. Ao invés de caracterizar suas estruturas cristalinas em termos de células unitárias, é mais conveniente utilizar-se de vários arranjos de um tetraedro de SiO_4^{4-} , demonstrado na Figura 1. Cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices do tetraedro, ao passo que o átomo de silício está posicionado no centro do tetraedro. Várias estruturas de silicatos surgem das diferentes maneiras nas quais as unidades de SiO_4^{4-} podem ser combinadas em arranjos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais [6].

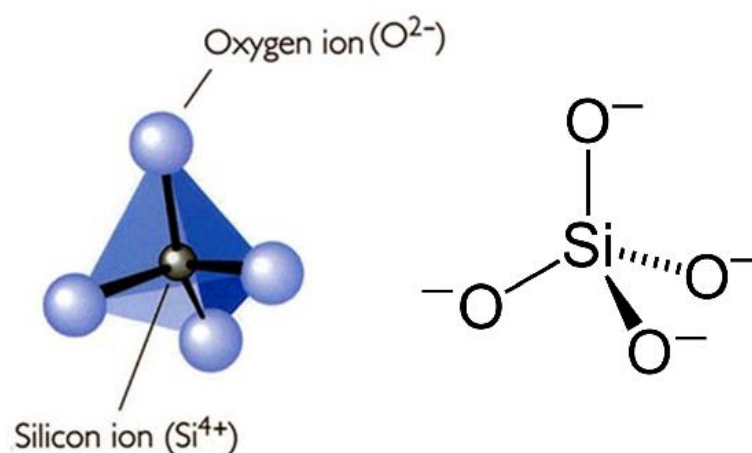


Figura 1 – Tetraedro silício-oxigênio (SiO_4^{4-}). Adaptado de [7]

3.2 Filossilicatos

Os filossilicatos são um importante grupo de minerais que incluem argilominerais, serpentinas, talco, micas e cloritas. Sua estrutura é composta por uma série de anéis hexagonais de tetraedros (T) de silicato (SiO_4^{4-}) empilhadas no eixo cristalino C, essas camadas tetraédricas coordenam seus átomos apicais uns em direção aos outros, separados por uma camada com coordenação octaédrica (O) de cátions (geralmente Fe^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3}), como demonstrado na Figura 2. Essa formação gera arranjos de camadas do tipo T-O (camadas na proporção 1:1), T-O-T (ou 2:1), ou ainda, T-O-T-O (ou 2:1:1).

Os três grupos principais de silicatos em camadas estão demonstrados na Tabela 1. No primeiro - silicatos de camada 1:1 (ou T-O) - essas camadas são constituídas de uma folha (de SiO_4) tetraédricas combinadas com uma folha octaédrica (normalmente com Al, Mg ou Fe no seu interior) em repetição. Essas camadas são balanceadas pela carga elétrica e apenas ligações fracas mantêm as camadas sucessivas juntas na pilha. Já nos silicatos de camada 2:1 (ou T-O-T) existe uma folha octaédrica entre os ápices de duas folhas tetraédricas. Essas estruturas T-O-T são mantidas juntas por forças fracas de van der Waals se forem neutras (como no talco) ou podem haver cátions entre elas para o equilíbrio de carga se as substituições em uma das folhas resultarem de uma carga residual da camada (por exemplo, em micas ou esmectitas). Há ainda as os silicatos em camadas 2:1:1 (ou T-O-T-O), quando existe uma folha octaédrica entre cada camada T-O-T. O espaçamento basal d_{001} é o parâmetro fundamental usado para distinguir os tipos de argila segundo as técnicas de caracterização mineralógicas, tais como Difração de Raios X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) [5].

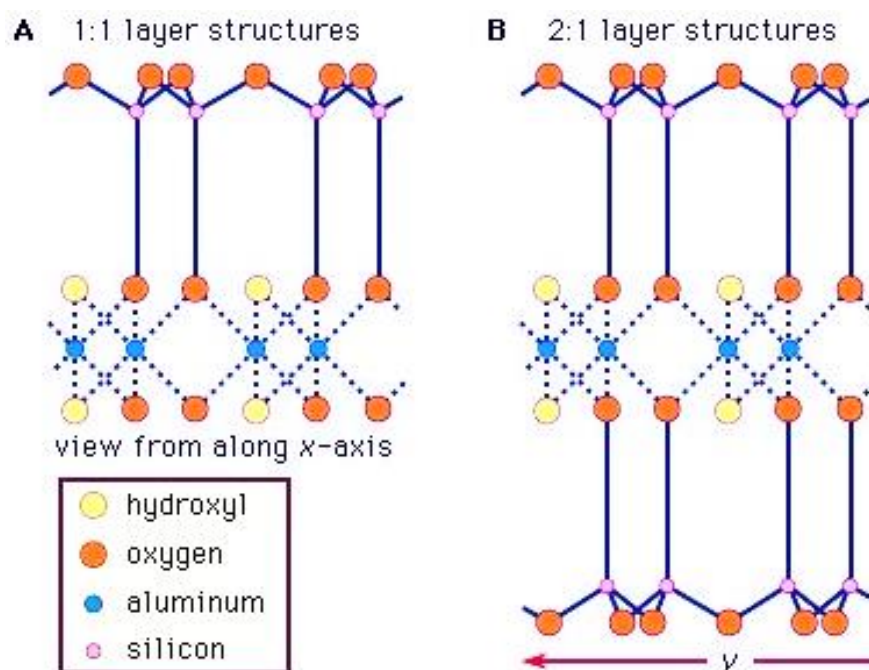


Figura 2 - Representação esquemática de: A) estruturas de camada 1:1, e; B) estruturas de camada 2:1 (Modificado de [8])

Tabela 1 - Classificação dos filossilicatos

| Tipo de Silicato em Camadas | Grupo | Características | Subgrupo | Exemplo de espécies |
|-------------------------------|--|--|---------------------------------------|--|
| 1:1 | Caulim, serpentine. Sem intercamadas | $d_{001} = 7\text{Å}$ | Serpentina (tri) | Crisotila, Antigorite, Lizardita, Bertierina |
| | | | Caolim (di) | Caulinita, Dickita, Nacrita, Haloisita |
| 2:1 | Talco, Pirofilita | Sem sítios intercamadas. $d_{001} = 9\text{Å}$ | Talco (tri) | Talco |
| | | | Pirofilita (di) | Pirofilita |
| | Esmectita | Com cátions e H ₂ O nos sítios intercamadas. $d_{001} = 12$ a 15Å | Montmorilonita (dioctaédrico) | Montmorilonita, Beidelita, Nontronita |
| | | | Saponita (trioctaédrico) | Saponita, Hectorita, Estevensita |
| | Vermiculita | Com cátions e H ₂ O nos sítios intercamadas. $d_{001} = 12$ a 15Å | Vermiculita Dioctaédrica | Vermiculita Dioctaédrica |
| | | | Vermiculita Trioctaédrica | Vermiculita Trioctaédrica |
| | Mica | Com cátions nos sítios intercamadas. $d_{001} = 10\text{Å}$ | Micas Dioctaédricas | Muscovita, Paragonita, Ilita, Glauconita |
| | | | Micas Trioctaédricas | Flogopita, Biotita, Lepidolita |
| Mica Quebradiça | Com cátions nos sítios intercamadas. $d_{001} = 10\text{Å}$ | Micas Quebradiças Dioctaédrica | Margarita | |
| | | Micas Quebradiças Trioctaédricas | Clintonita | |
| 2:1 (fitas invertidas) | Sepiolita, palygorskita (argilas fibrosas) | Sem sítios intercamadas. | Palygorskita $d_{001} = 10.5\text{Å}$ | Palygorskita |
| | | | Sepiolita $d_{001} = 12\text{Å}$ | Sepiolita |
| 2:1:1 | Clorito | $d_{001} = 14\text{Å}$ | Cloritos Dioctaédricos | Donbassita |
| | | | Cloritos Trioctaédricos | Clinocloro, Camosita |
| | | | Cloritos Di e Trioctaédricos | Cookeita, Sudoita |

Fonte: [5]

As estruturas octaédricas dos filossilicatos tem uma proporção de silício/oxigênio de 2:5, ou seja, a fórmula unitária repetida é $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$. O silício fica localizado no centro do tetraedro, e os ânions de oxigênio formam os quatro cantos. O tetraedro individual compartilha três cantos (os três oxigênios basais) com tetraedros adjacentes, constituindo um arranjo de malha hexagonal. O quarto canto tetraédrico aponta em uma direção normal à folha. Seu oxigênio (oxigênio apical) faz parte da folha octaédrica subsequente [5].

As estruturas octaédricas compreendem cátions de tamanho médio no centro do octaedro, geralmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , e oxigênio nos oito cantos. Os octaedros

individuais estão ligados lateralmente aos octaedros vizinhos e verticalmente aos tetraedros, compartilhando oxigênios.

A menor unidade estrutural das folhas octaédricas contém três octaedros. Se todos os três octaedros possuírem cátions no centro (íons bivalentes como Mg^{2+} ou Fe^{2+}) a folha é denominada trioctáédrica. Se apenas dois octaedros estiveram ocupados e um octaedro estiver vazio (por íons trivalentes como Al^{3+} ou Fe^{3+}), a folha será chamada de dioctaédrica [9].

3.2.1 Caulim

O caulim é uma rocha, geralmente de cor branca, e de boa inércia química; devido as suas características, é amplamente utilizada na indústria. Possui grande importância em aplicações tecnológicas, destacando-se suas aplicações como carga na indústria do papel, sendo também utilizado como matéria-prima na produção de tintas, indústria cerâmica, borrachas, plásticos, remédios, fibra de vidro, catalisadores, fertilizantes, e outros [10] [11].

Além do termo caulim ser utilizado para a rocha, ele também é designado para o subgrupo de filossilicatos que compreende os minerais caulinita, haloisita, dickita e nacrita. Por vezes chamadas de argilominerais, sua fórmula geral é $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ que resulta numa composição química teórica uniforme em porcentagem em peso (%p) de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . São minerais que não possuem cargas residuais, sendo a existência de cargas negativas normalmente atribuída a presença de impurezas [12].

No subgrupo dos caulins, estão presente a caulinita e a haloisita. De acordo com essa classificação, ambas são minerais do tipo dos filossilicatos de camadas 1:1 (ou T-O). Elas têm espaçamento basal de 7 Å ou 10 Å, onde cada íon O^{2-} ou OH^- é cercado por dois cátions trivalentes, geralmente Al^{3+} , apresentando folhas dioctaédricas silicadas, portanto [5]. Um esquema representativo dessa diferença pode ser observado na Figura 3.

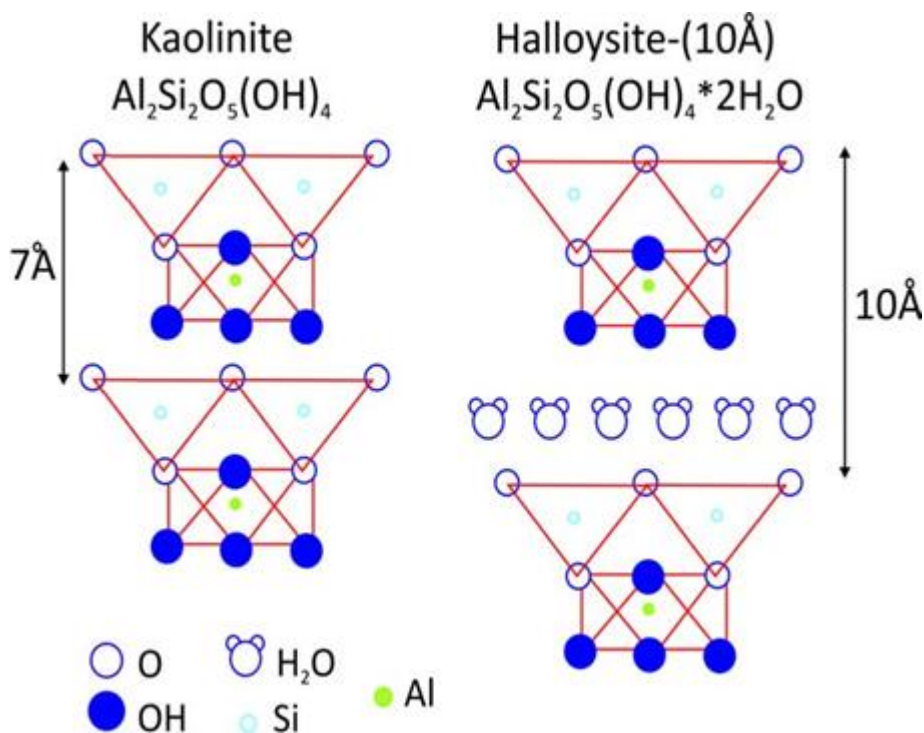


Figura 3 - Estrutura da caulinita e da haloisita [5].

3.2.1.1 Caulinita

A caulinita é um argilomineral de camada 1:1 ou T-O (tetra:octaédrica) de distância interreticular de 7,1 Å. É classificada como um silicato de alumínio dioctaédrico de fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ e considerada hidrofílica [13]. Seu uso e aplicações são relevantes devido a sua grande abundância natural, pelo fato ser facilmente encontrada em seu estado puro, além de ter uma estrutura cristalina bem característica [14] [15]. Sua célula unitária é composta por uma folha dioctaédrica com cátions de alumínio ao centro, ou por uma folha trioctaédrica com cátions de magnésio ou ferro centrais, em conjunto com outra camada de uma folha tetraédrica de silício, como é demonstrado na Figura 4. As lamelas de caulinita possuem locais de carga negativa devido à substituição dos íons centrais Si^{4+} e Al^{3+} na rede cristalina por íons de valência positiva baixa [16]. As partículas de caulinita consistem em cerca de 50 camadas de silicato, que são mantidas juntas por ligações de hidrogênio e interações de van der Waals. As principais transformações da caulinita durante o aquecimento são a desidroxilação entre 450-600 °C e uma reorganização da estrutura em torno de 950 °C [17].

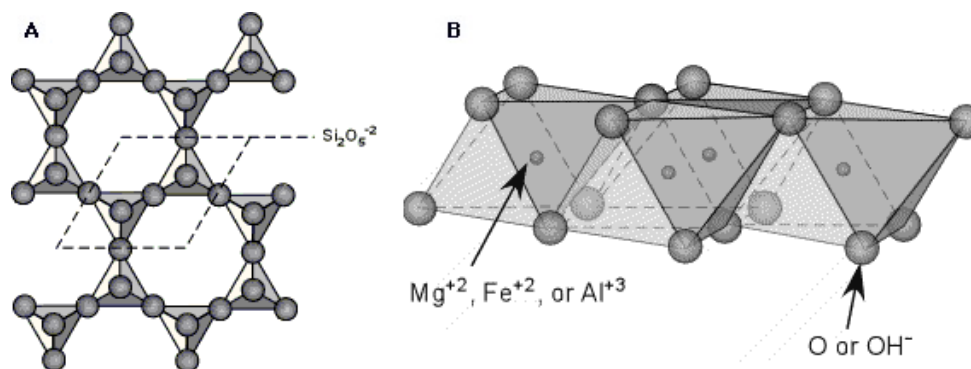


Figura 4 - Estrutura dos filossilicatos. A) Disposição dos anéis hexagonais e unidade estrutural básica $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, e; B) Estrutura octaédrica com cátions ao centro. [18]

A caulinita possui, geralmente, a morfologia planar como a maioria dos outros minerais à base de caulim, como é observado na Figura 5 [19]. Sua composição química ideal é 39,53% de Al_2O_3 , 46,51% de SiO_2 , 13,96% de H_2O . As folhas octaédricas possuem grupos hidroxila entre suas camadas, enquanto as folhas tetraédricas são formadas por óxidos, proporcionando um ambiente assimétrico. As camadas são unidas menos firmemente na direção do eixo do plano cristalino C devido às ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do plano basal e os oxigênios do tetraedro de silício [20]. Embora a caulinita seja amplamente utilizada na preparação de compósitos funcionais, ela também é muito utilizada na sintetização de TiO_2 [21] e na intercalação orgânica [22].

A caulinita é o mineral mais comumente encontrado no caulim, o que faz com que suas aplicações por vezes se confundam na literatura. É possível afirmar com toda a certeza que ambos possuem diversos usos industriais. Os usos da caulinita são oriundos de propriedades desejáveis, como a cor natural branca, o tamanho de partícula fina, o fato de não ser abrasiva e a grande estabilidade química [23]. A caulinita é macia, tem uma baixa viscosidade com alto teor de sólidos em muitos sistemas, também é rapidamente umedecida em contato com líquidos e é dispersa em água em certos sistemas orgânicos, além de poder ser produzida com uma distribuição controlada do tamanho de partículas [24].

Outra aplicação especial da caulinita é na produção de zeólitos sintéticos. Ela pode ser tratada com hidróxidos de Na, Ca, Mg, e K que, quando aquecidos a aproximadamente 100 °C, converterão as estruturas de caulinita em zeólita com diferentes tamanhos de poros. Esses zeólitos sintéticos são usados principalmente como catalisadores de craqueamento no refino de petróleo e para remover a água dos vapores gasosos [25].

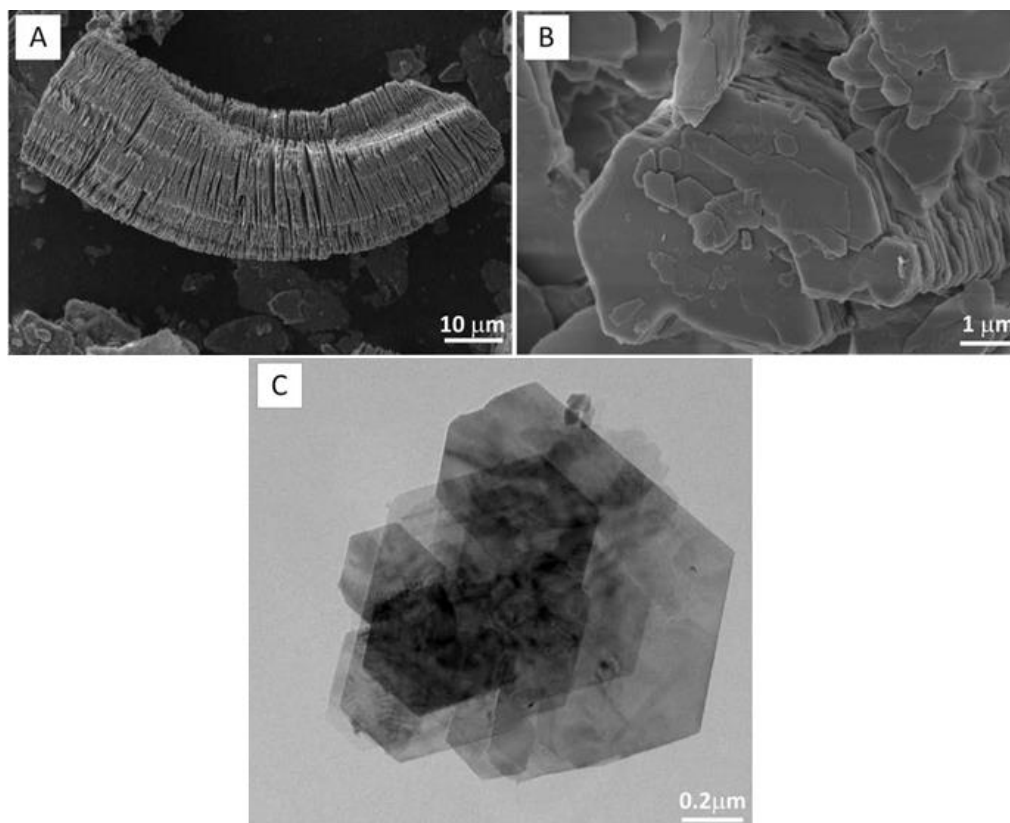


Figura 5 - Imagens de microscópios eletrônicos de: A) de varredura (MEV), um exemplo de caulim formado sob certas condições climáticas; B) de varredura (MEV), caulinita composta de placas planares e pseudo-hexagonais, e; C) de transmissão (MET), placas pseudo-hexagonais planas da caulinita [19].

Mais de 50% da produção de caulim é para a indústria do papel. O caulim é usado como preenchimento nos interstícios das folhas, as quais adiciona receptividade e opacidade à tinta na folha de papel. Revestimento de caulim na superfície de papel possibilita ilustrações fotográficas nítidas e cores impressas brilhantes [26].

O caulim é usado em tintas porque é quimicamente inerte, insolúvel no sistema de tintas, possui alto poder de cobertura, fornece propriedades de fluxo desejáveis às tintas e tem baixo custo. A adição de caulins às misturas termoendurecíveis e termoplásticas fornece superfícies mais suaves, um acabamento mais atraente, boa estabilidade dimensional e alta resistência ao ataque químico [27].

3.2.1.2 Haloisita

A haloisita possui uma estrutura muito similar à caulinita, também sendo de camada 1:1 ou T-O, e estando a sua principal diferença centrada na presença de uma monocamada adicional de água entre as camadas principais, o que possibilita a diferenciação no formato das suas partículas, que podem ter a forma de plaquetas ou de tubos, dependendo do valor do pH do meio em que se ela se encontra no momento da sua formação [3]. As variações na morfológica haloisítica estão diretamente relacionadas com as condições de cristalização e ocorrências geológicas. Tanto a caulinita como a haloisita costumam ser encontradas juntas em seus ambientes naturais e se formam sob condições de baixa temperatura e são abundantes nos solos e nas rochas intemperizadas e hidrotermicamente alteradas [28].

As partículas de haloisita podem adotar uma variedade de morfologias, a mais comum é na forma de tubos alongados, mas a ocorrência de tubos curtos ou esferoidais também pode ocorrer [29]. Nanotubos de haloisita (HNT) são nanotubos ecologicamente corretos com um custo mais baixo que os nanotubos de carbono. Nos últimos anos, tem havido uma preocupação crescente com o efeito dos nanotubos de carbono na saúde humana e no meio ambiente devido a sua natureza potencialmente tóxica [30] [31].

Os HNTs têm inúmeras aplicações comerciais, incluindo aditivos em polímeros e plásticos, componentes eletrônicos, veículos para administração de medicamentos, cosméticos e produtos para cuidados pessoais e domésticos. A nanotecnologia verde visa desenvolver nanoprodutos ambientalmente seguros e menos prejudiciais. Nanotubos de haloisita, nanocompósitos, nanopós e assim por diante agora estão emergindo como lançadores de tendências em nanotecnologia verde [32] e [33]. Exemplos de HNT podem ser vistos na Figura 6.

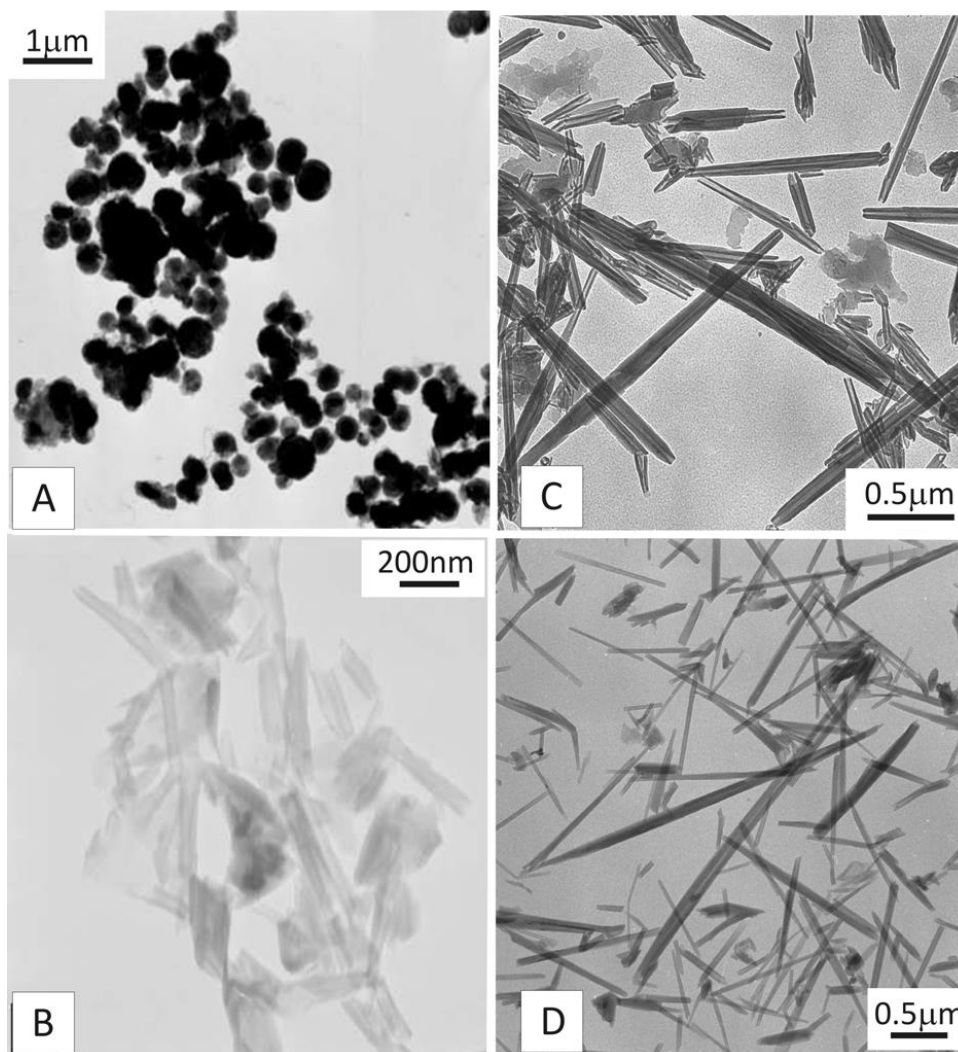


Figura 6 - Imagens de microscópio eletrônico de transmissão (MET) mostrando diferentes morfologias da haloisita: A) esferoidal; B) tubos curtos, C, D) tubos longos. Modificado de [28] e [34].

A haloisita também possui a mesma composição química teórica da caulinita, à exceção do seu conteúdo de água. Nela, as camadas unitárias são separadas por uma monocamada de moléculas de água. A fórmula unitária ideal para a haloisita-(7Å) e haloisita-(10Å) é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $n = 0$ e 2, respectivamente [35]. Entretanto, a composição química está sujeita a pequenas variações. A presença comum de impurezas, como minerais de argila associados, óxidos de ferro, ou minerais dispersos na estrutura das amostras haloisíticas e cauliníticas podem dificultar a avaliação de sua composição química [36].

Análises químicas de haloisita revelaram quantidades variáveis e significativas de óxido de ferro, Fe_2O_3 , até 12,8%. Isso acontece, provavelmente, devido a substituição

isomórfica parcial do Fe^{3+} por Al^{3+} na folha octaédrica ou em razão de misturas físicas com óxidos de ferro muito finos (por exemplo, hematita) [37].

Historicamente, a haloisita foi utilizada para produzir porcelana de alta qualidade e porcelana fina, mas há também uma vasta gama de novas aplicações, mais tecnológicas, que foram descobertas nos últimos anos para essa argila abundante e de custo acessível [28]. A haloisita é comumente usada como catalisador e como carga em polímeros para fabricação de compósitos. Uma quantidade crescente é usada para fabricação de cerâmicas para aplicação em alta tecnologia [38].

Além disso, a haloisita tubular pode atuar como cápsulas de liberação controlada, e seus tubos podem ser carregados com aditivos para tintas, selantes, lubrificantes, repelentes para pragas, na indústria alimentícia ou farmacêutica, e também em outros agentes que poderiam se beneficiar da liberação controlada [30] [32]. Haloisitas podem ser revestidas com substâncias metálicas ou outras substâncias para obter-se uma grande variedade de propriedades elétricas, químicas e físicas, ideais para o uso em dispositivos eletrônicos e em compósitos de alta tecnologia cerâmica [39] [40].

3.3 Processo de sinterização

O processo de sinterização consiste na união das partículas presentes no pó através da formação de ligações químicas devido ao aquecimento em elevadas temperaturas. Nessa etapa, ocorre a diminuição da porosidade por difusão e coalescência das partículas, provocando um aumento na resistência mecânica e diminuição do volume total [41].

A sinterização ocorre por difusão atômica e tem como força motriz a redução da energia livre da superfície, podendo ocorrer por diversos mecanismos de transporte, entre eles: difusão superficial, difusão volumétrica, difusão no contorno de grão, escoamento viscoso, aderência por difusão e, evaporação e condensação. O processo de difusão atômica é termicamente ativado, sendo necessária uma energia mínima para que ocorra o movimento atômico ou iônico, e por isso ocorre mais rápido em elevadas temperaturas, devido ao aumento do número de átomos ativados e sítios utilizados [42] [43].

O processo todo pode ser dividido em três etapas principais: inicial, intermediária e final, que são mostradas esquematicamente na Figura 7. Na etapa inicial as ligações ocorrem através do contato entre as partículas e, à medida que a densificação ocorre, novos contatos se formam. Na etapa intermediária, ocorre a formação de poros abertos contínuos e a taxa de

sinterização diminui continuamente. No estágio final da etapa intermediária ocorre o crescimento de grão com a transformação dos poros em formas esféricas e isoladas. Durante a etapa final ocorre o fechamento dos poros esféricos, que se reduzem através do movimento de difusão de vacâncias para os contornos de grão. A densificação depende dos tamanhos de grãos e da presença dos poros nos contornos de grãos [44].

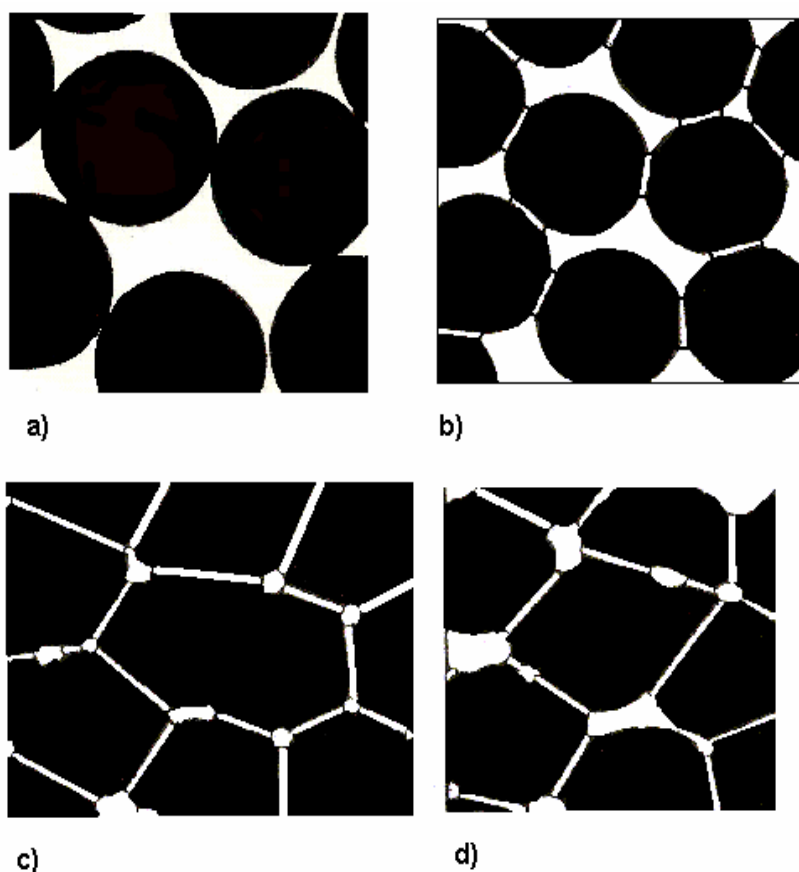


Figura 7 - Desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização, a) início da ligação entre as partículas; b) etapa inicial de sinterização; c) etapa intermediária de sinterização, e; d) etapa final de sinterização [42].

3.4 Ensaios de caracterização

3.4.1 Ensaios dielétricos

As medições de impedância em Corrente Alternada (CA) têm sido frequentemente usadas para caracterizar a resposta elétrica cerâmica [45]. Ensaios básicos de impedância consistem em fazer medições elétricas em uma célula com dois eletrodos idênticos aplicados às faces de uma amostra cilíndrica. Devido à natureza muito porosa dos materiais, o que

permite a penetração da fase metálica, os eletrodos não são revestidos nas superfícies das amostras. As medições de impedância de Corrente Alternada (CA) são realizadas à temperatura ambiente com uma tensão alternada de 0,25 V (RMS) usando um analisador de impedância operando na faixa de 1 kHz a 1 Mhz para medir a permissividade dielétrica [46].

A amostra, de formato circular de disco e com superfícies planas e paralelas bem definidas é colocada entre dois eletrodos revestidos a ouro do equipamento de teste dielétrico. As informações sobre a condução de carga através do sólido poroso são obtidas com medições de impedância de frequência mais baixa, na faixa de 50Hz a 500 kHz, usando um Potenciostato equipado com um analisador de resposta de frequência (FRA). A amostra é colocada entre dois eletrodos de latão que apresentam-se polidos antes de cada medição, a fim de remover a oxidação da superfície. Pôde-se notar que os valores de capacitância obtidos a 500 kHz devem ser consistentes com o primeiro conjunto de medições de alta frequência [47].

3.4.2 Ensaios mecânicos

Para caracterizar a resistência dos materiais cerâmicos, é aplicado o método de ensaio físico-mecânico conhecido mundialmente como *Brazilian test*, ou ensaio de compressão diametral "teste brasileiro", comumente utilizado para a determinação da resistência à tração de argamassas e concretos. Procurou-se adaptar o ensaio a peculiaridade das respectivas dimensões (consideradas grandes) sugeridas por estes métodos. Tal procedimento já havia sido realizado em trabalhos anteriores em diversos países [48].

O ensaio de compressão diametral, apresenta-se como uma alternativa de teste para a determinação das propriedades mecânicas de diversos materiais cerâmicos. O mesmo já está consagrado para algumas áreas da engenharia que o utilizam com corpos de prova de grandes dimensões. Entretanto, tal ensaio, apesar de amplamente utilizado em testes da construção civil, também pode ser utilizado em peças com dimensões pequenas, entre 1 e 50 mm [49].

O ensaio de compressão diametral, vem sendo amplamente utilizado no controle de qualidade de produtos e elementos estruturais em diversas áreas industriais tais como: indústria farmacêutica, indústria de mineração para a caracterização de rochas, indústria do aço para a caracterização dos carvões tipo coque utilizado como combustível na siderurgia, pavimentação de rodovias e também na caracterização de propriedades mecânicas de materiais orgânico como espigas de milho e cana-de-açúcar; entre outras utilizações [50].

A razão essencial para a realização desse teste é que a solução elástica prediz a tensão de tração perpendicular ao eixo de carregamento em uma porção quase constante do plano de carregamento central [51]. Observações experimentais sugerem que a falha na extensão confinada ainda ocorre de acordo com a resistência à tração uniaxial se a tensão principal de compressão no estado de tensão biaxial não exceder algumas vezes a tensão de tração [52]. Portanto, foi considerada uma boa medição para a resistência à tração uniaxial (UTS) devido ao fato da falha na tração iniciar no centro da amostra e propagar-se de maneira instável em direção às duas placas de carregamento [53].

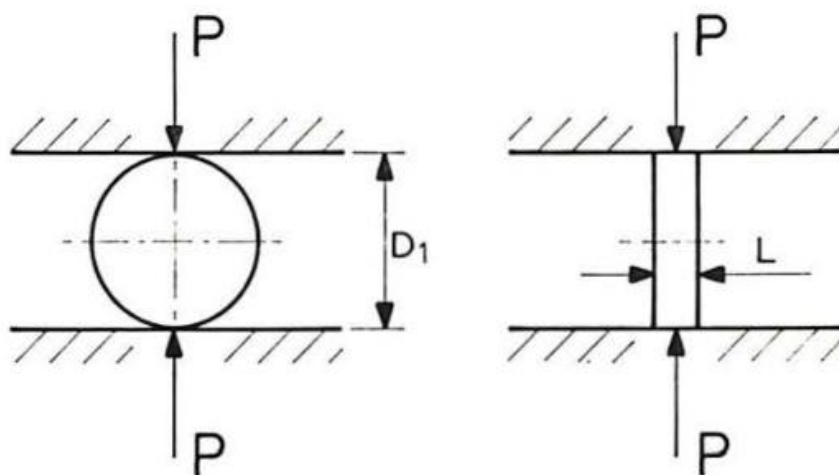


Figura 8 - Dimensões D e L (até 50 mm) de um corpo de prova cilíndrico montado para o ensaio de compressão diametral através da aplicação de uma carga P (adaptado [49]).

3.4.3 Ensaio físicos

A densidade aparente e a porosidade aberta dos grânulos sinterizadas devem ser medidas pelo método à vácuo (método de Arquimedes). Esse método é adequado para determinar valores de porosidade abertos superiores a 1% e para um tamanho médio de poros inferior a 200 μm . A massa da amostra foi medida em três condições diferentes: i) completamente seca; ii) impregnada por água sob vácuo e imersa em água, e; iii) impregnada por água sob vácuo e peso em ar ambiente. O volume de grânulos não queimados não foi medido.

Para as amostras em pó, foi utilizado um picnômetro de hélio. O método consistiu em colocar uma massa conhecida do pó previamente seco em uma célula de volume conhecido.

A diferença entre o volume celular e o volume de hélio necessário para preencher corresponde ao volume efetivo do pó sólido. A última medição permite calcular a densidade específica do pó [54].

3.4.4 Morfologia, estrutura e microestrutura

As observações do microscópio eletrônico de varredura (MEV) são realizadas nas faces inferior e superior, bem como nas laterais das folhas cerâmicas. Para preparar amostras, as faces superior e inferior delas são colocadas em adesivos de carbono para grudá-las no suporte do aparelho. Fraturas de fitas cerâmicas são colocadas verticalmente em pasta adesivas de carbono para observá-las. Laca de prata, um líquido polimérico, foi eventualmente aplicada de forma evidente nas superfícies das amostras. Em todos os casos, uma camada de ouro de 15nm foi depositada para melhorar a condução elétrica na superfície das amostras para melhorar a qualidade das imagens.

Em estudos ainda não publicados para o público em geral, relativos ao mesmo tema e desenvolvidos nas mesmas instalações prediais e laboratoriais, foram realizadas medições por difração de raio X em pós brutos. Alguns desses resultados estão descritos no presente trabalho e são usados para balizar esse estudo [54].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Definição dos materiais

Três argilominerais à base de caulim foram utilizados para a realização dos experimentos:

- Caulinita oriunda de caulim natural e regional, extraído da mina de Échassières, em Beauvoir, França, cuja predominância em sua composição é de caulinita e doravante denominado caulim RG ou, simplesmente, KRG;
- Halosita, extraída de depósitos de alto valor na Nova Zelândia e, doravante mencionada como halosita H ou, simplesmente, H;
- Caulinita de caulim para alta performance, melhorada com aditivos, de alto brilho, tamanho de partícula fino e protegido por patente industrial. Vendido sobre o nome comercial Hydrite™ KCS, doravante mencionado como caulim CS ou, simplesmente KCS.

Todas as matérias-primas foram gentilmente cedidas pelo Centro de Pesquisa da empresa IMERSYS, em Limoges, França. A escolha foi feita de acordo com a disponibilidade e os materiais foram utilizados nesse estudo como foram recebidos. As composições químicas e mineralógicas foram fornecidas pela empresa IMERYYS, cujas medições são feitas por uso de técnicas de espectroscopia óptica Raman em conjunto com a difratometria de raios X, nas próprias instalações do empreendimento conjunto pertencente à Universidade de Limoges e à empresa citada, e os resultados estão apresentados na Tabela 2 e Tabela 3. Os percentuais dos componentes principais (SiO_2 e Al_2O_3) foram próximos aos valores teóricos, indicando a sua alta pureza.

Tabela 2 - Composição química dos materiais iniciais crus, em percentual mássico (%)

| Óxidos | KRG | H | KCS |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| Al_2O_3 | 39,98 | 37,15 | 39,54 |
| SiO_2 | 44,77 | 47,47 | 44,06 |
| P_2O_5 | 0,03 | 0,15 | 0,05 |
| SO_3 | 0,06 | 0,04 | 0,11 |
| Fe_2O_3 | 0,62 | 0,39 | 0,63 |
| ZrO_2 | 0,03 | 0,02 | 0,02 |
| K_2O | 0,05 | - | 0,04 |
| TiO_2 | 0,41 | - | 0,58 |
| Na_2O | - | - | 0,18 |

Cortesia de IMERYYS Ceramics, 2019

Inicialmente três composições foram preparadas através da moagem do pó já pronto para utilização em mistura. Essas três misturas foram compostas de 100% caulim RG, 100% haloisita H e uma equidivisão desses dois caulins (50-50%p). Essas amostras foram denominadas de KRG100, H100 e KRG50H50, respectivamente.

Três outras misturas de amostras ainda foram confeccionadas com caulim CS puro, ou com a adição de óxidos, 10% de alumina ou 10% óxido de zinco. Essas amostras foram denominadas KCS, AlKCS e ZnKCS, respectivamente. Elas foram usadas apenas em um segundo momento desse estudo.

Tabela 3 - Outras informações mineralógicas sobre os materiais iniciais crus.

| | KRG | H | KCS |
|--|------------|----------|------------|
| SiO₂/Al₂O₃ | 1,12 | 1,28 | 1,11 |
| % perda na calcinação | 14 | 14,76 | 14,78 |
| Índice de Forma | 40 | - | 28 |

Cortesia de IMERYS Ceramics, 2019

4.2 Processamento das amostras

4.2.1 Colagem de lâminas cerâmicas - *Tape Casting*

A colagem de lâminas cerâmicas, também conhecida como *tape casting*, foi usada para a elaboração de amostras visando aumentar a texturização natural de plaquetas argilosas presentes nas misturas. Um ligante e um plastificante foram usados, nomeadamente, álcool polivinílico PVA 2200 e polietilenoglicol PEG, respectivamente, com caulim e haloisita, devido ao fato desses argilominerais possuem menos plasticidade e coesão em corpos verdes comparando-os com outras argilas. A quantidade de cada aditivo foi de 5% em relação ao conteúdo de argila. As amostras estudadas nesse trabalho foram feitas 100% de caulim RG, em massa; 100% haloisita H, em massa; e uma mistura 50%-50%, em massa, de cada uma dessas duas citadas. Posteriormente também foi desenvolvida amostras de 100% caulim CS, caulim CS com alumina e caulim CS com óxido de zinco para fins de comparação.

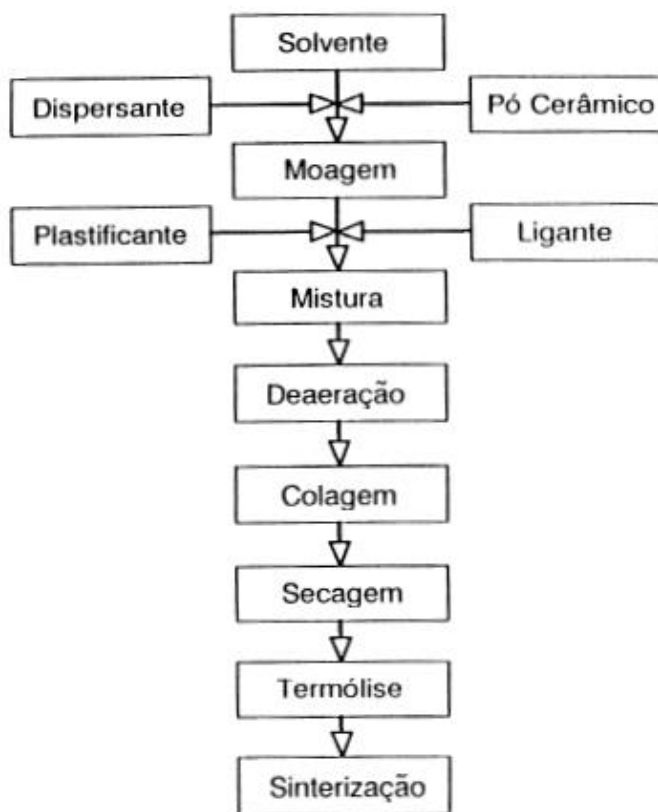


Figura 9 - Fluxograma do processo de colagem de lâminas cerâmicas (adaptado de [54]).

Para a obtenção das amostras propriamente ditas foi realizado o seguinte procedimento: a quantidade desejada de caulim e haloisita foi minuciosamente pesada, através de uma balança de precisão e essas matérias-primas em pó foram adicionada à água deionizada para obter-se o conteúdo sólido. Após uma agitação eficaz por alguns minutos, o ligante e o plastificante foram adicionados, para então a barbotina ser homogeneizada em pouco tempo. A barbotina obtida foi colocada em um recipiente e mantida sob constante agitação, em uma máquina de rolamento contínuo por 24 h. Assim, ficando em agitação constante, é assegurada sua homogeneização e prevenida a formação de bolhas, em um processo de desaeração simples, que ocorre dentro da mistura da barbotina e antes de ser feito o seu uso.

O equipamento de *tape casting* é composto por uma máquina que possui uma lâmina niveladora e que irá se mover-se sobre uma superfície plana em uma mesa feita de granito, como pode ser observado na Figura 10. A altura da distância da lâmina niveladora e da mesa pode ser alterada para obter-se uma fina folha flexível mais ou menos espessa, de acordo com a necessidade e desejo do operador, ajustando assim a espessura da faixa verde final obtida. Uma vez que o equipamento é preenchido com a barbotina já previamente agitada, o deslizamento é feito em uma velocidade previamente selecionada de rolamento, no caso, foi de 1 cm/s.

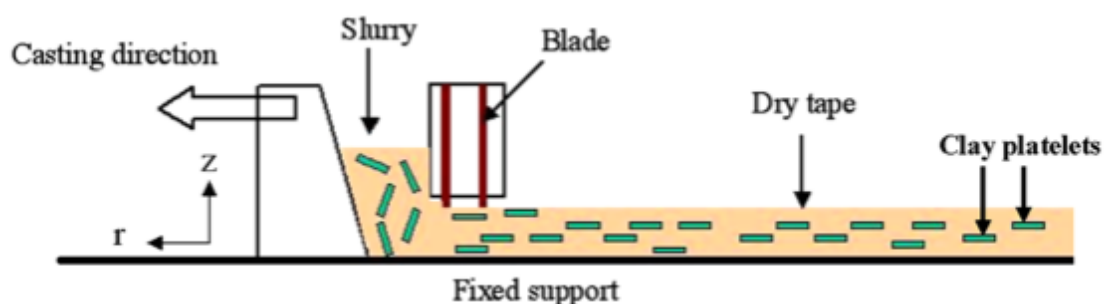


Figura 10 - Representação gráfica do processo de *tape casting* utilizado nesse trabalho [1].

Depois que a faixa é deslizada sobre uma superfície não-absorvente móvel, normalmente uma fita plástica, ela é seca à temperatura ambiente para então ser dividida em pequenas camadas cerâmicas finas, consistindo essencialmente de uma folha flexível e resistente que pode então ser sinterizada. As amostras desse estudo foram confeccionadas através do corte de diversas dessas lâminas cerâmicas, em formatos circulares, de acordo com o modelo pretendido de 10mm de diâmetro. Por fim, dez ou mais dessas finas camadas circulares foram empilhadas uma em cima da outra e pressionadas para, então, serem sinterizadas nas temperaturas previamente selecionadas de 1300 °C e 1400 °C, de acordo com o processo de colagem de lâminas cerâmicas apresentadas na Figura 9.

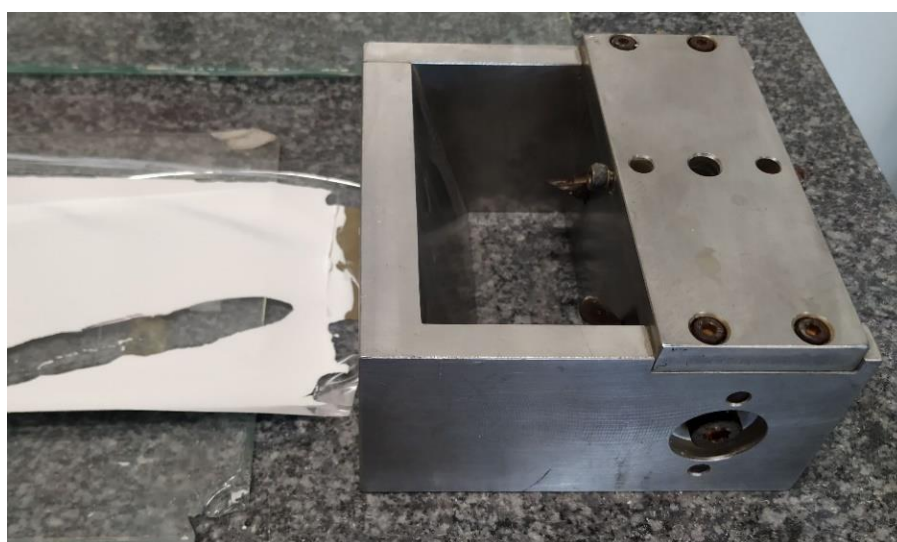
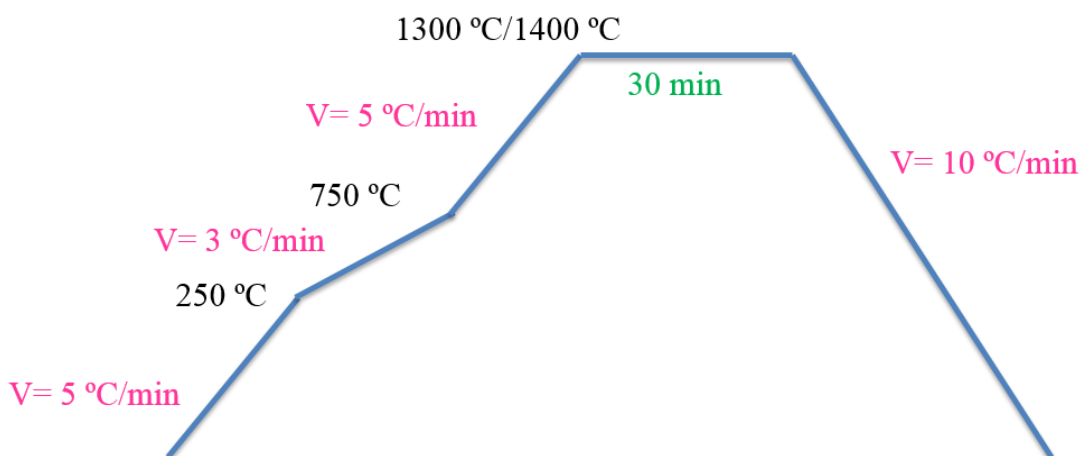


Figura 11 - Material usado para a colagem de lâminas cerâmicas (*tape casting*).

Amostras em formato circular, ou seja, de disco, de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1,5 mm de espessura foram conformadas através de compactação simples. Estudos previamente feitos mostraram que as temperaturas ideais de sinterização estão em torno de 1250 °C a 1450 °C para esses materiais. A fim de obter-se uma temperatura preliminar de sinterização ótima, os discos compactados foram mantidos em temperatura ambiente por um certo período de tempo, logo após estarem prontos. Depois de terem sido colocados dentro do forno, sofreram uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, ao serem tratados termicamente nas diferentes temperaturas de 1300 °C e 1400 °C, ficando 4 h imersos nessas faixas, e após, foram resfriados dentro do próprio forno. Assim, foram obtidas quinze amostras nas temperaturas de 1300 °C e outras quinze amostras na temperatura de 1400 °C, cuja constituição é de dez amostras para 100% de caulim RG (cinco sinterizadas em 1300 °C e cinco em 1400 °C); dez amostras feitas de 100 % haloisita H (cinco à 1300 °C e cinco à 1400 °C); e dez amostras da mistura 50 %-50 %, sendo cinco à 1300 °C e cinco à 1400 °C. A representação do gráfico da curva de sinterização está demonstrada na Figura 12.

Figura 12 - Gráfico do Ciclo de Aquecimento utilizado para a Sinterização



4.3 Ensaios de caracterização

4.3.1 Fases e composição química

Análises de difração de raios X (DRX) não foram feitas nesse estudo, mas foram realizadas anteriormente em estudos ainda não publicados que comprovam a presença de caulinita, quartzo e haloisita na estrutura das amostras. A fluorescência de raios X (FRX)

também informou uma composição química compatível com mulita e cristobalita nos caulins. Também em trabalhos ainda não publicados, foram submetidos espécimes à análise térmica diferencial (ATD) e análise termomecânica (TMA) onde foi possível constatar a degradação do ligante (*binder*) e do plastificante ao longo da sinterização.

4.3.2 Ensaios dielétricos

A constante dielétrica (ϵ'), o fator de perda dielétrica (ϵ''), e a perda dielétrica (também conhecida como tangente de perda, $\tan \delta$) foram medidos através de um Analisador de Impedância Precision modelo Agilent 4294A. Nesse teste, as amostras de 1,5 mm de espessura e 10 mm de diâmetro foram inseridas entre dois eletrodos planares de cobre depois de terem suas faces cobertas por uma tinta polimérica à base de prata, para facilitar a passagem da corrente elétrica, formando assim, um capacitor com a amostra. Esse capacitor foi, então, submetido a uma corrente elétrica alternada de 21 diferentes frequências, que variaram de 1 kHz a 1 MHz e seus resultados coletados.

4.3.3 Ensaios físicos

Os ensaios físicos de densidade aparente, porosidade aberta (porosidade aparente), massa volumétrica aparente e absorção de água foram feitos usando três medidas conhecidas:

- A massa da amostra seca (M1);
- A massa aparente da amostra imersa (M2);
- A massa da amostra impregnada com líquido ou massa úmida (M3).

A forma como essas medidas foram obtidas foi a seguinte: para M1, antes de cada pesagem, a mostra foi colocada em um dessecador até que atinja a temperatura ambiente e pesada imediatamente após ser removida do dessecador. Para M2, a amostra é pesada completamente imersa no líquido de imersão (água), tendo-se o cuidado de remover as bolhas da superfície da amostra. Por fim, em M3, a amostra extraída do líquido é imediatamente secada com um pano absorvente e sem fiapos e, então, aferido seu peso. E onde ρ_L é a densidade do líquido, nesse caso, água deionizada à temperatura ambiente.

4.3.3.1 Densidade aparente

A medida de densidade aparente dos caulinos sinterizados foi obtida a partir do método de Arquimedes utilizando a seguinte equação:

$$\left(\frac{M1}{M3 - M2}\right) * \rho L$$

4.3.3.2 Porosidade aparente

A medida de porosidade aparente (ou aberta) foi obtida a partir do método de Arquimedes, segundo a seguinte equação:

$$\left(\frac{M3 - M1}{M3 - M2}\right) * 100$$

4.3.3.3 Massa volumétrica aparente

A medida de Massa Volumétrica Aparente foi obtida a partir do método de Arquimedes, segundo a equação:

$$\left(\frac{M1}{M1 - M2}\right) * \rho L$$

4.3.3.4 Absorção de água

A medida de absorção de água dos caulins sinterizados foi obtida segundo a Equação:

$$\left(\frac{M3 - M1}{M1}\right) * 100$$

4.3.4 Ensaios mecânicos

No ensaio de compressão diametral (*Brazilian Test*), as amostras em forma de disco circular são carregadas até apresentarem falha sob compressão diametral e, por vezes, romperem-se. Dado o diâmetro D do corpo de prova [mm] e a espessura t do corpo de prova [mm], a força de teste nominal σ_t (ou limite de resistência à tração simples, [MPa]) é baseada no pico de carga P (carga de ruptura, [N]), que pode ser descrito da seguinte forma:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Tal ensaio foi feito usando-se uma célula de carga de 5kN, série LC, em uma máquina de teste de materiais do fabricante EZ20, e controlada pelo *software* de teste de materiais NEXYGEN Plus, da companhia Lloyd-Ametek Instruments. As amostras foram posicionadas transversalmente na máquina tendo apenas suas partes laterais, porção da espessura, portanto, tocando o instrumento de medição, tanto em cima quanto à baixo do corpo de prova. As medidas foram tomadas usando-se a velocidade de 0,5 mm/min.

4.3.5 Microestrutura

Observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Stereoscan Cambridge S260 foram realizadas nas faces inferior e superior, bem como nas laterais dos corpos de prova. A amostra foi fixada em uma porta-amostras, com fita carbono adesiva. Posteriormente, a amostra também passou por um processo de metalização com laca de prata em sua superfície. Em todos os casos, uma camada de ouro de 15 μm foi depositada para melhorar a condução elétrica na superfície e, assim, melhorar a qualidade das imagens para um aumento da ordem de 1 a 10 μm .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Processamento das amostras

As amostras foram processadas sem nenhum grande problema, o procedimento citado foi seguido e elas foram obtidas de acordo com o esperado. Uma vez de posse delas, seguiu-se com as respectivas caracterizações, que foram feitas em duas bateladas.

Inicialmente, os resultados aqui mostrados estão descritos comparativamente com as amostras KRG50H50 (meia haloisita e meia caulinita), H100 (100% haloisita) e KRG100 (100% caulinita). Após essa primeira análise também se comparou as amostras KCS (caulim de alta performance) pura, adicionada de 10% de zinco e adicionada de 10% de alumina com as amostras iniciais.

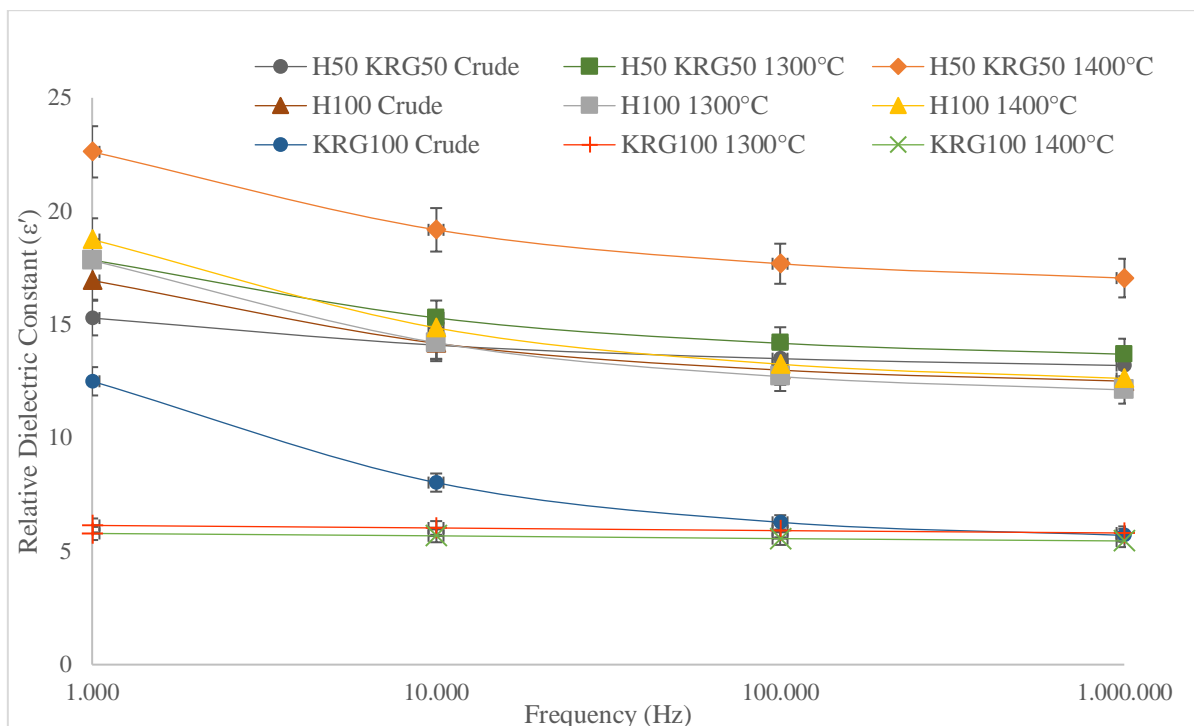
5.2 Ensaios dielétricos

Os resultados mostraram uma redução da constante dielétrica (ϵ') à medida que ocorria o aumento da frequência em todas as amostras, o que era esperado. Os maiores valores de ϵ' para a cerâmica KRG50H50 foram encontrados para 1400 °C ($\epsilon' = 22,6$) e para H100 a 1400 °C ($\epsilon' = 18,8$) na frequência de 1 kHz. Para KRG100, os ϵ' máximos ficaram muito próximos, ainda que baixos, sendo observados a 1300 °C ($\epsilon' = 6$) e 1400 °C ($\epsilon' = 5,8$) na mesma frequência de 1 kHz (Figura 13).

Provavelmente, isso deve estar relacionado à polarização eletrônica e, principalmente, à energia acumulada nas interfaces (polarização interfacial), devido à presença das fases cristalinas da mulita. De acordo com [55], a dissipação de energia em um isolador ou capacitor é diretamente proporcional ao fator de perda dielétrica (ϵ' vezes $\tan \delta$). Conseqüentemente, esse fator é de grande preocupação para muitas aplicações de materiais cerâmicos. De fato, uma das principais vantagens das cerâmicas dielétricas é que esse fator de perda é pequeno em comparação com o fator de perda de outros materiais disponíveis, como polímeros. As perdas de energia nos dielétricos resultam de três processos principais:

1. Perdas de migração de íons;
 - a. Perdas de condutividade em corrente contínua (CC);
 - b. Perdas de relaxamento de salto iônico e dipolo;
2. Perdas de vibração e deformação de íons;
3. Perdas de polarização eletrônica.

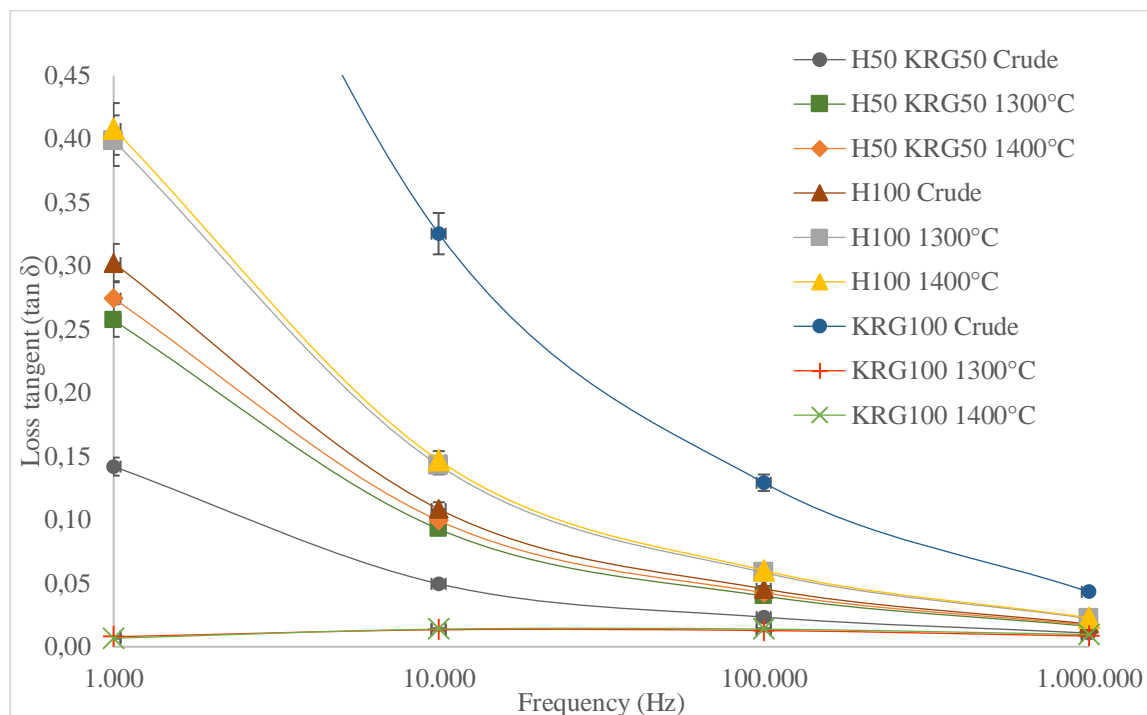
Figura 13 - Gráfico da Constante Dielétrica vs Frequência das primeiras composições



Com relação a perda dielétrica ($\tan \delta$), mostrado na Figura 14, os valores mais altos para esse parâmetro são observados nas frequências mais baixas e nas composições H100 e KRG50H50, nas duas temperaturas estudadas, com o máximo valor de δ encontrado em $\sim 0,41$ para as formulações H100-1400°C e H100-1300°C na frequência de 1 kHz. À medida que a frequência aumenta, os valores da tangente de perda tendem a diminuir, sendo o mínimo observado na composição KRG100 na frequência de 1.000 kHz, com valores de $\sim 0,01$ para ambas as temperaturas. Baixos valores para constantes e tangentes dielétricas de perda, semelhantes às obtidas neste estudo, são adequadas para uso em aplicações eletrônicas [56]. Em baixas frequências, tangentes de baixa perda podem estar relacionadas tanto à perda de polarização da migração de íons quanto à perda de polarização eletrônica. Em altas frequências, o único responsável por perdas dielétricas é a vibração iônica [57].

Isso é possível porque, quando a amostra é densificada, o ϵ' aumenta devido ao efeito de acumulação de cargas na superfície [55]. Com isso, problemas nas análises das amostras cruas provavelmente é devido ao aglutinante e o plastificante, porque eles podem suportar as cargas com mais facilidade, tornando as propriedades diferentes das de uma amostra sinterizada, onde o aglutinante e o plastificante são decompostos com a temperatura mais alta.

Figura 14 - Gráfico da Tangente Delta vs Frequência das primeiras composições

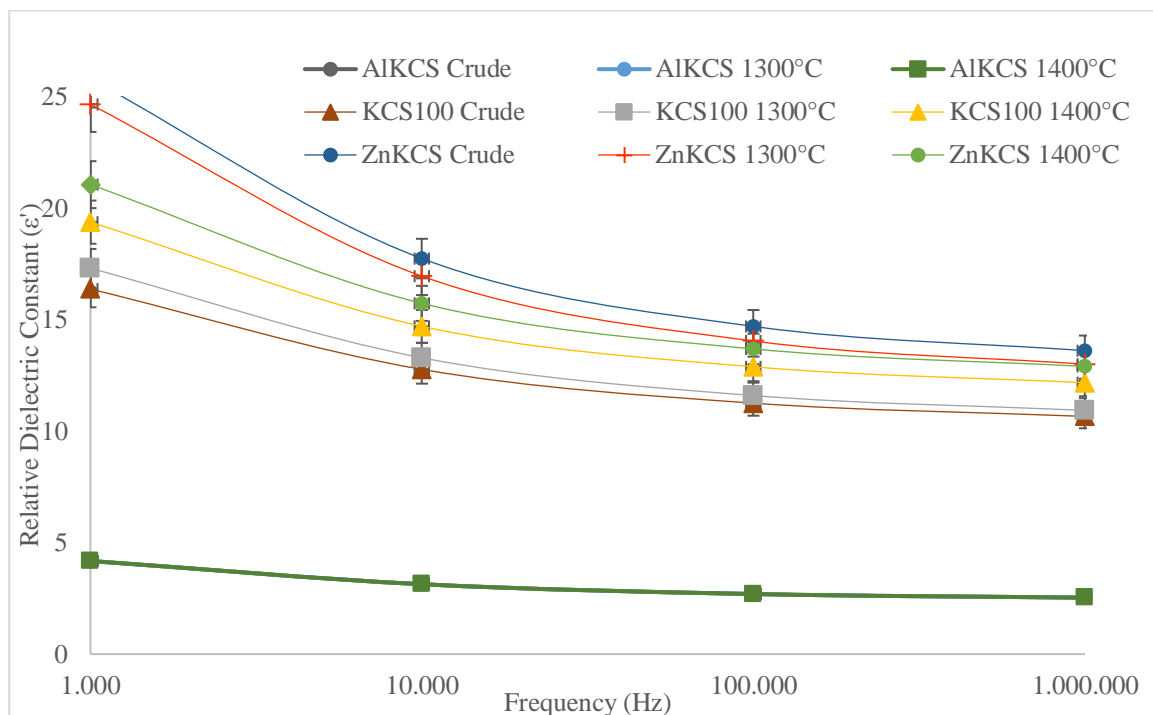


Os valores de tangente delta para os materiais brutos foram mais altos entre as amostras estudadas, isso ocorre devido à existência de alta porosidade e dos aditivos (ligante e plastificante mais impurezas) no interior delas, razão pela qual ocorrem enormes perdas dielétricas. Após a sinterização, a calcificação decompõe a matéria orgânica (ligante, plastificante e impurezas) e, como resultado, diminui enormemente os valores dessas perdas, para cerca de 1% sem importar qual a frequência. Para valores dielétricos, 1% ou menos é bastante bom para perda dielétrica.

Os valores da perda, entre todas as temperaturas de sinterização, não mudaram muito. Para H100 foi o mesmo que em materiais brutos, e não há uma grande diferença entre caulinita e haloisita. Entretanto, todas as composições sinterizadas foram ligeiramente melhores contra o material bruto, o que é totalmente esperado.

Uma explicação possível é que a comparação entre a tangente de perda é válida apenas quando as amostras estão muito bem densificadas. Foi calculado em trabalhos anteriores que a densificação é próxima de 80%, se esse parâmetro for aumentado para mais de 90%, o valor das perdas diminuirá correspondentemente, isso é particularmente importante dependendo da aplicação necessária para a cerâmica. Uma boa densificação significa valores de perda dielétrica mais baixas.

Figura 15 - Gráfico da Constante Dielétrica vs Frequência das segundas composições



Resultados piores aos já mencionados até aqui foram encontrados nas amostras de KCS, AIKCS e Zn KCS (Figura 155), obtendo-se maiores valores para as perdas dielétricas em todos os casos dessas composições. O incremento na tangente de perda também pode ser atribuído às diferentes fases da composição da cerâmica. Como descrito anteriormente, a presença de mais de uma fase afeta a medida das perdas nos testes dielétricos, o que é comum em misturas cerâmicas (microestruturas de mulita, cristobalita e uma terceira fase vítrea, por exemplo). Esses altos valores de perdas estão relacionados justamente à presença de uma fase vítrea ou à presença de mais de uma fase na microestrutura da amostra.

Com a corrente alternada (AC), sempre há uma diminuição da permissividade e perda dielétrica, devido ao movimento do material dentro da amostra, os hidrocarbonetos ou os grupos hidroxila presente no interior sempre farão os valores mudarem. Portanto, valores em torno de 1% são muito bons. Isso não acontece na corrente contínua (CC), seja qual for o material, sempre haverá uma evolução da constante de acordo com a corrente.

Para as amostras com alumina e zinco, como a porosidade foi menor, os valores de tan delta também foram bons: 1% ou menos. Se houver valores de porosidade em torno de 1%, também se considera muito bom. O que é mostrado claramente é que o aumento da temperatura sinterizada diminui as perdas dielétricas em todos esses casos.

5.3 Ensaios físicos e mecânicos

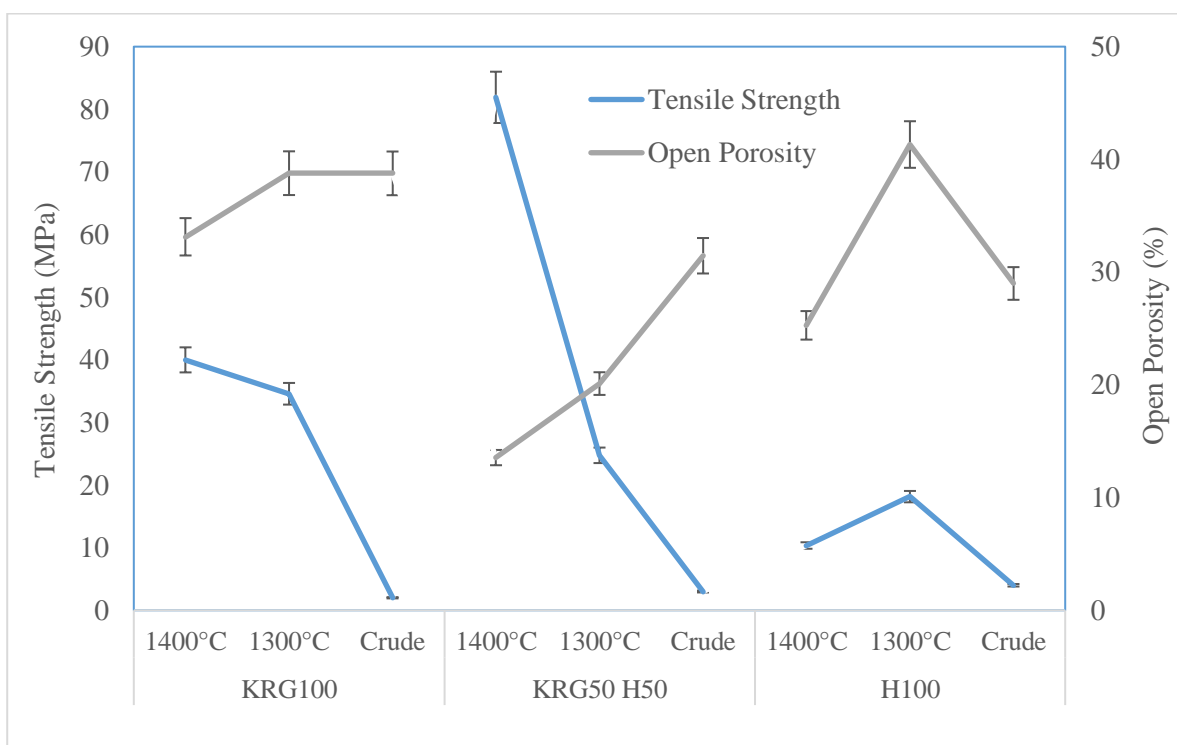
Optou-se por mostrar os valores do ensaio físico de porosidade aberta e ensaio mecânico de compressão diametral no mesmo gráfico para facilitar a visualização da evolução da sinterização entre as diferentes composições das amostras. Em algum momento do estudo, optou-se por desconsiderar os valores de densidade aparente, massa volumétrica aparente e absorção de água anteriormente mencionados e ater-se somente à porosidade aberta.

5.3.1 Porosidade e resistência mecânica

Nessa parte do trabalho, a porosidade foi medida e graficada. Segundo pesquisa na literatura, seria esperado que quanto maior as temperaturas de sinterização, dentro das possíveis selecionadas, menor seria a porosidade aberta. Ou seja, a porosidade aberta deveria atingir o seu valor percentual mínimo em 1400 °C e máximo quanto crua. Nos seguintes parágrafos, foi feita uma análise dessas evoluções com base na Figura 16.

A evolução da densidade porosa foi bastante baixa para o KRG100, apresentando pouca diferença, cerca de 10% para ambas as temperaturas, ainda que maior em 1400 °C. Conseqüentemente, a resistência mecânica aumentou com o acréscimo de temperatura. Para as amostras de mistura H50KRG50, à 1300 °C, a porosidade é de cerca de 40 % (42,85 %) e à 1400 °C, a porosidade resultante atinge o valor mais alto de 60 %. Isso demonstra que a densificação é mais importante a 1400 °C do que outras temperaturas de sinterização, também é observada uma clara tendência dessa evolução porosa com a resistência mecânica nas análises. Isso ocorreu em todas as amostras, à exceção da composição H100 à 1400 °C onde, surpreendentemente, a porosidade aparente foi após sinterizada à 1300 °C do que quando crua e a resistência mecânica foi menor à 1400 °C se comparada com a temperatura de 1300 °C, provavelmente a erros na forma em que o ensaio foi realizado.

Figura 16 - Gráfico da Resistência Mecânica e Porosidade Aberta das primeiras composições



Pode-se dizer que há uma relação entre a porosidade e a resistência mecânica considerando a sinterização em ambas as temperaturas, 1300°C e 1400°C já que, normalmente, peças cerâmicas à base de caulim possuem maior resistência mecânica após passarem por tratamento térmico e menor porosidade aberta.

Quando usada a composição da KRG50H50, 1300°C não é a temperatura de rendimento ótimo, porque os resultados mostram valores praticamente iguais em grande parte dos experimentos, exceto quando chega-se à 1400°C. Nessa temperatura, a resistência mecânica melhora abruptamente para um nível totalmente diferente. É notável que à 1400°C pode-se melhorar as características dessa mistura mais do que em outras temperaturas de sinterização.

As amostras resultantes, após a execução do teste, apresentaram o seguinte aspecto, mostrado na Figura 17, o que pode ajudar a entender os valores díspares obtidos. Fica evidenciado que as amostras de 1300°C tiveram uma ruptura completa, exatamente o que deve ser alcançado nesse tipo de análise. Por outro lado, as amostras de 1400°C obtiveram apenas uma ruptura parcial que pode explicar o baixo valor obtido para as amostras da composição H100, provavelmente devido a um desvio ocorrido na instalação do experimento. Na composição remanescente, KRG100 e H50KRG50, as fraturas observadas estavam completas,

como deveria ser.

Figura 17 - Em cima: Amostras sinterizadas à 1400°C. Abaixo: Amostras sinterizadas à 1300°C

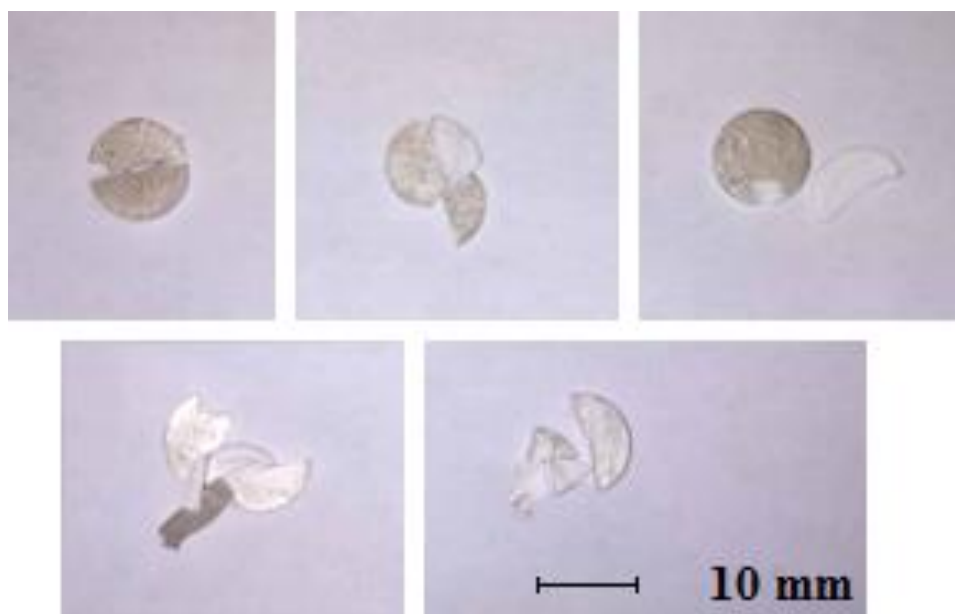
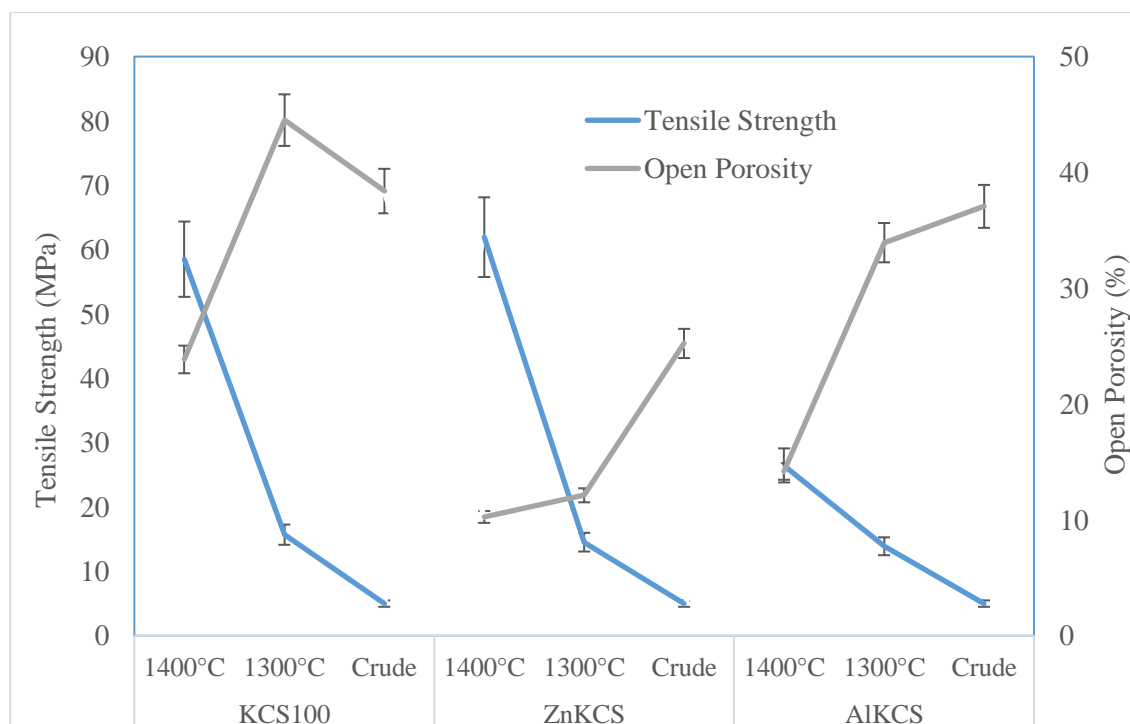


Figura 18 - Gráfico da Resistência Mecânica e Porosidade Aberta nas segundas composições



A porosidade das amostras com a composição de KCS, AlKCS e ZnKCS mostrou

comportamento semelhante de seus pares caulinos: quanto maior a temperatura do sinter, menor a porosidade. Isso acontece devido ao incremento da densificação. A literatura sugere que a alumina deve ter um valor mais alto nas propriedades mecânicas, mas, neste caso, 1400°C não foi suficiente para sinterizá-la adequadamente e provavelmente por esse motivo, seu valor mecânico estava abaixo das outras amostras e abaixo do que normalmente é encontrado em outros experimentos, como demonstrado na Figura .

Pelos resultados, é possível descobrir que a adição de 10% de Zn no KCS não apresenta uma mudança na incidência nas propriedades mecânicas, pois as medidas mostraram que elas têm o mesmo comportamento mecânico. Por outro lado, adicionar alumina diminui a resistência mecânica. O comportamento da alumina é conhecido por melhorar a resistência mecânica, mas somente quando bem densificada, o que não foi o caso. Provavelmente para esta mistura, é necessário sinterizar a uma temperatura mais alta, acima de 1400°C. Isso corrobora com o fato de que quando um composto cerâmico é bem densificado, diminui a porosidade, o que, por sua vez, melhora a $\tan \delta$.

Um comportamento não usual foi detectado em amostras H100 à temperatura de 1300°C e 1400°C: elas encontram os requisitos para aplicações dielétricas de um isolador. Este é o único caso em que, embora a porosidade seja ainda maior, pode-se usá-la após a sinterização a 1300 °C ou 1400 °C, em relação aos valores da constante dielétrica e do valor da perda.

5.4 Microestrutura

Analisando a microestrutura, é possível observar a sua evolução após a sinterização, a observação em microscópio eletrônico de varredura possibilita ilustrar o antes e depois, e assim, tem-se uma evolução global do processo. Constata-se que a fase vítrea está incorporada não somente na matriz, mas também nos pequenos grãos restantes, por isso, demonstra-se que houve, melhora na densificação ao sinterizar, e isso promoveu a base da fase vítrea. Também é identificada a forma redonda de porosidade nas bordas das formas. Plaquetas características desse tipo de material podem ser vistas nas imagens, a alumina tem menos evidências da presença de fases vítreas e aos espaçamentos entre as plaquetas mostram uma baixa coesão, o que significa menor resistência mecânica, como mostrado na Tabela 4. O aumento das imagens é de 2 a 5 μm , conforme evidenciado na tabela.

Após a sinterização, é formado um sistema de 3 fases, e por isso seria interessante quantificar a proporção relativa dessas 3 fases usando a regra da mistura, por proporção. E

verificar se os resultados são coerentes com os valores experimentais ou se a porosidade tem uma alta influência na interface. Seria interessante realizar medições com outras diferentes temperaturas que, talvez, descrevam claramente a contribuição da condução pura, de cada fase, como observado na Tabela 5, com aumentos de 2 a 5 μm . É possível inferir que as amostras sinterizadas na maior temperatura do estudo apresentaram melhor densificação e com isso podem ser melhores empregadas futuramente.

Tabela 4 - Microestrutura das primeiras composições (KRG100 e H100)

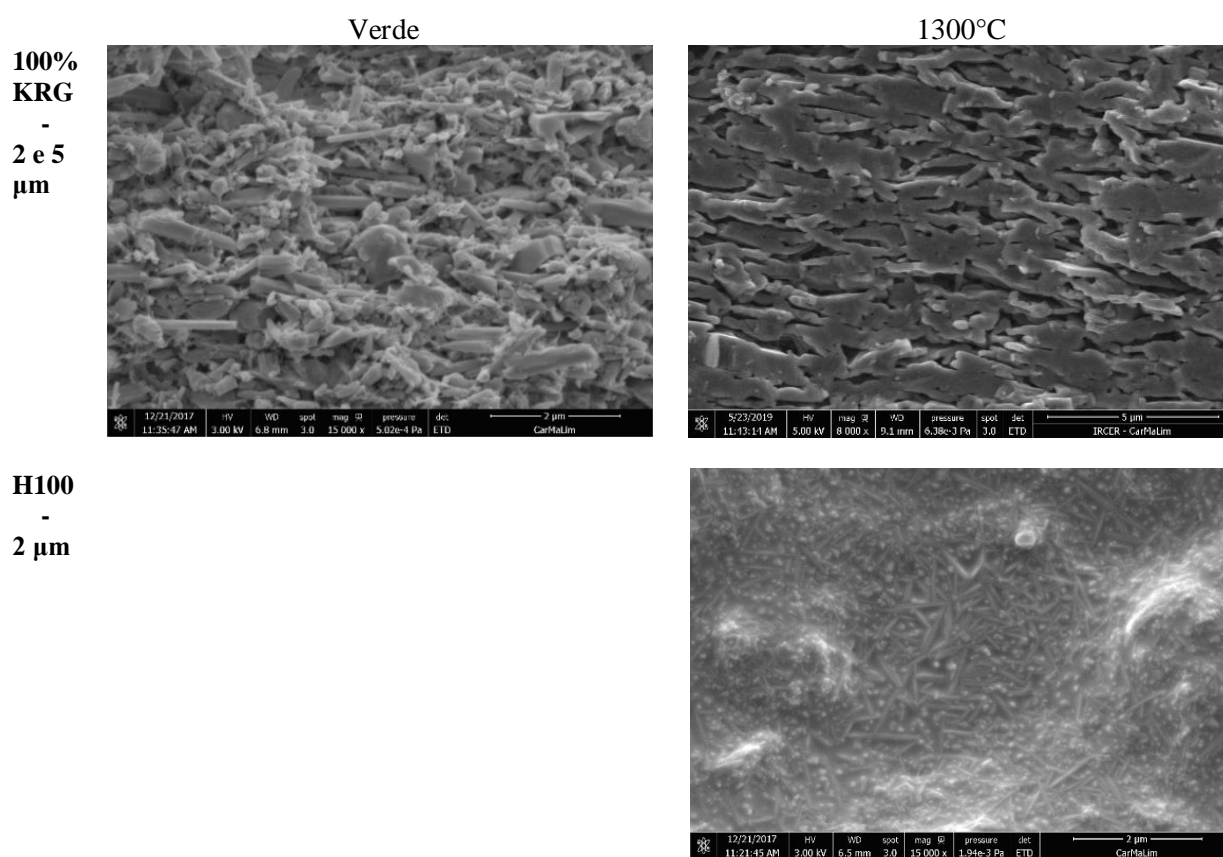
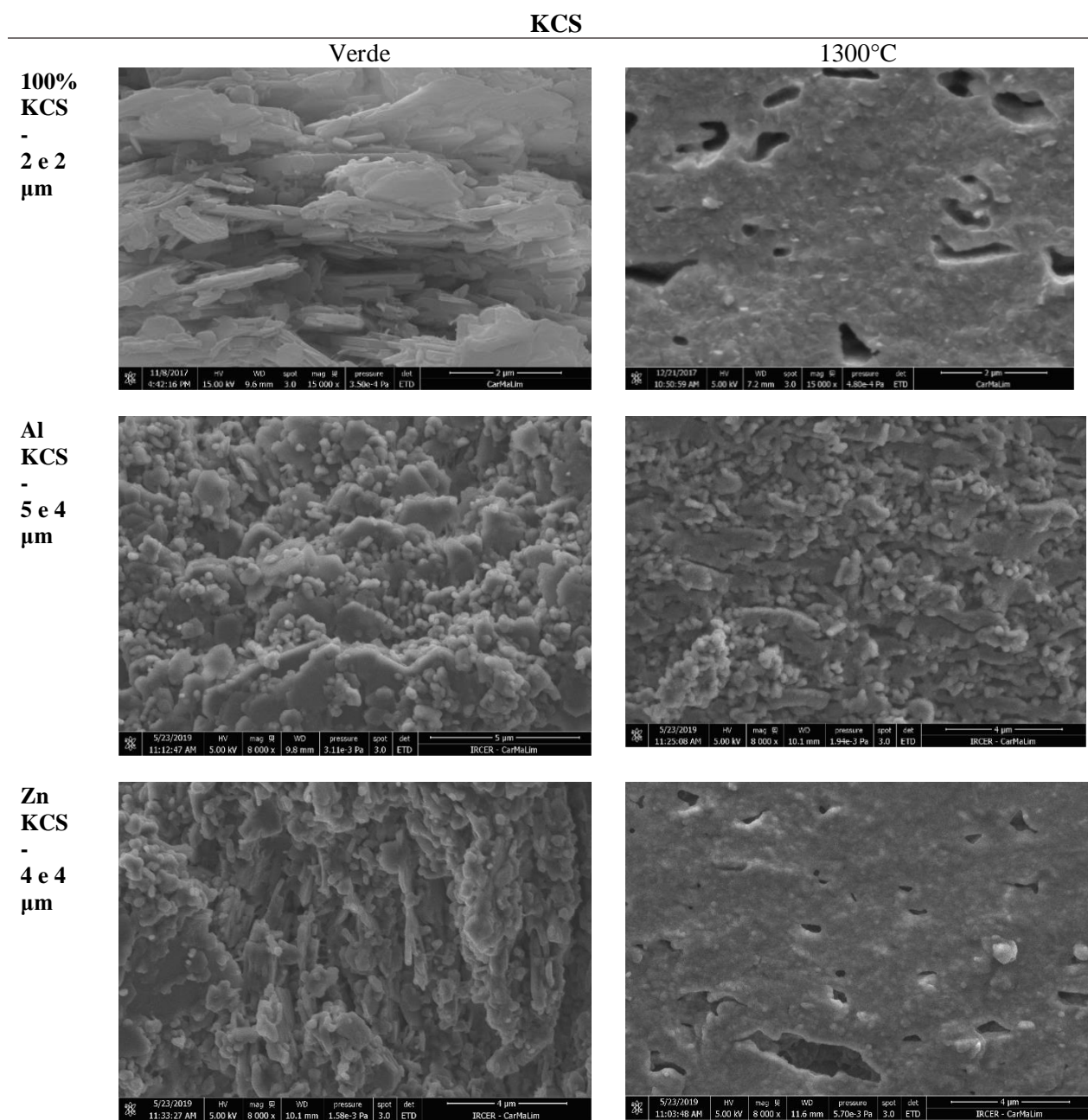


Tabela 5 - Microestrutura das segundas composições



6 CONCLUSÕES

Através do presente estudo observou-se que as interações entre a superfície dos filossilicatos são controladas por vários mecanismos, como interações eletrostáticas e formação de complexos internos, o que influencia em sua capacidade microeletrônica. Esses parâmetros devem ser bem controlados para que sejam produzidos componentes de microeletrônica de alta tecnologia que atendam às necessidades demandadas dessas aplicações específicas.

Também se determinou que com uma maior temperatura de sinterização, dentre as temperaturas previamente selecionadas, obteve-se um menor percentual de porosidade aberta devido à maior densificação como ficou observado através da análise das microestruturas. A melhor temperatura de sinterização dentre as escolhidas foi de 1400 °C.

Encontrou-se uma grande correlação entre o estado de densificação das amostras e sua microestrutura, bem como sua resistência mecânica e porosidade aberta, como era esperado. Além de que as caracterizações dos caulins aqui estudados permitiram verificar que suas composições mineralógicas e químicas estavam alinhadas com os estudos prévios.

Acredita-se que o resultado desse trabalho pode propiciar potenciais e melhores usos de filossilicatos cerâmicos texturizados para componentes com propósitos microeletrônicos, como, por exemplo, semicondutores. Entretanto, estudos com abordagens mais específicas ainda precisam ser viabilizados.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para o melhor aprimoramento do tema e maior entendimento do comportamento desses materiais, alguns tópicos seriam interessantes de serem melhor abordados:

- Modificar os parâmetros do processo de sinterização, com o intuito de testar novas temperaturas e aumentar a densificação;
- Aumentar a gama de ensaios dielétricos devido ao grande potencial das aplicações dos materiais em componentes de microeletrônica;
- Ainda em ensaios dielétricos, também é possível estudar o mecanismo de condutividade e relaxação, defeitos ou não defeitos nos contornos de grão através de ensaios mais aprofundados de espectroscopia de impedância;
- Performar ensaios próprios, ou seja, com os caulins analisados por difração e/ou fluorescência de raios X, além de análises térmicas (DTA, TMA e/ou TGA) e não apenas basear-se em estudos previamente realizados;
- Usar outros métodos para determinação da resistência mecânica citada nesse trabalho e fazer uma correlação entre os valores encontrados;
- Estudo detalhado da adição da alumina e óxido de zinco no caulim com análise completa de seus resultados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LECOMTE-NANA G., Mokrani A., Tessier-Doyen N., Boussois K., & Goure-Doubi H. **Texturation of model clay materials using tape casting and freezing**. *Ceramics International*, vol. 39, n°. 8, pp. 9047–9053, 2013.
- [2] HU, P., Yang, H. **Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies**. *Applied Clay Science* 74 pp58–65, 2013.
- [3] LECOMTE-NANA, G, Lebdioua, K., Laffort, M., Houta, N., Tessier-Doyen, N., Abouliatim, Y., Peyratout, C. **Effect of phyllosilicate type on the microstructure and properties of kaolin-based ceramic tape**. *Proceedings ICACC2016, Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 37 (7), 47–60, 2017
- [4] HOTZA, D. **REVIEW ARTICLE: Tape Casting (Artigo Revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas)**. Technische Universität Hamburg. Harburg, Alemanha. 1997.
- [5] BAULUZ, B. **Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance**. *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 70, pp7-38, 2015.
- [6] CALLISTER, W.D. JR. *Cerâmica à Base de Silicato*. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Editora LTC. 8ª ed. 2012, p. 272-273.
- [7] SUFFOLK, S. T. **This Old Earth: Geology resources for students and teachers**. GEO CORE. Selden Community College, NY, EUA. 2018.
- [8] **Encyclopædia Britannica Inc.** website: < <https://www.britannica.com/science/silicate-layer> >, acesso em 2019.
- [9] BAILEY, S.W. **Polytypism of 11l layer silicates**. In **Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)**. S.W. Bailey (ed.), pp. 9–27. *Reviews in Mineralogy*, Min. Soc. America, Chantilly, Virginia, 1988.
- [10] SILVA, S.P. **Geologia do Caulim**, 18 p. 2ª edição. Belém: DNPM 5º DS/DNPM, 1993.
- [11] MURRAY, H.H. **Kaolin: past, present and future**. 2nd Industrial Minerals International Congress, Munich, Germany, 115–120, 1976.
- [12] MOORE, D.M., Reynolds, R.C. Jr. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2nd edition. Oxford University Press, Oxford, UK, 1997.
- [13] MEUNIER A., **Brief Digest for Clay Crystal Structure**, available on: <http://isterre.fr/spip.php?action=acceder_document&document&arg=1589&cle=eddfbf32086585e6bffe8aebbb6ab56ccb3bcac0&file=pdf%2FIMACS_UE1_Meunier_Clay_Mineralogy_Digest.pdf> Acesso em 2019.

- [14] ADAMS, J.M. **Hydrogen-atom positions in kaolinite by neutron profile refinement.** *Clays and Clay Minerals*, vol. 31, n°5, 352–356. 1983.
- [15] YOUNG, R.A., Hewat, A.W. **Verification of the triclinic crystal-structure of kaolinite.** *Clays and Clay Minerals*, vol. 36, n°3, 225–232. 1988.
- [16] JOUENNE C.A. **Traité de céramiques et matériaux minéraux**, p.244. 1990.
- [17] DEER, W.A., HOWIE, R.A., and ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals.** Harlow: Logman, 1992. Cap. 3, p. 279-343, 2018.
- [18] NELSON S. A. **Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine).** Mineralogy. website, modificado de <<http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm>> Acesso em 2019.
- [19] KOGURE, T. & Inoue, A. **Determination of defect structures in kaolin minerals by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).** *Am. Miner.*, 90, 85–89. 2005.
- [20] TURHAN, Y., Dogan, M., Alkan, M. **Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: characterization and thermal and optical properties.** *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49, 1503–1513. 2010.
- [21] KIBANOVA, D., Trejo, M., Destailats, H., Cervini-Silva, J. **Synthesis of hectorite-TiO₂ and kaolinite-TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants.** *Applied Clay Science* 42, 563–568. 2009.
- [22] CABEDO, L., Giménez, E., Lagaron, J.M., Gavara, R., Saura, J.J. **Development of EVOH-kaolinite nanocomposites.** *Polymer* 45, 5233–5238. 2004.
- [23] KONTA, J. **Properties of ceramic raw materials.** *Ceramic monographs. Handbook of ceramics*, Schmid-Freiburg, 1–32. 1980.
- [24] KING, R.J. **Kaolinite.** *Geology Today*, 25, 75–78. 2009.
- [25] GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.M. **Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales.** *Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, 7–48. 2000.
- [26] KONTA, J. **Clays and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man.** *Applied Clay Science*. 10, 275–335. 1995.
- [27] MURRAY, H.H. **Industrial applications of kaolin.** *Proc. 10th Conf. Clays Clay Minerals*, 291–298. 1963.
- [28] JOUSSEIN, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D. & Delvaux, B. **Halloysite clay minerals – A review.** *Clay Minerals*, 40, 383–426. 2005
- [29] ABDULLAYEV, E., et al., **Halloysite Tubes as Nanocontainers for Anticorrosion Coating with Benzotriazole.** *ACS Applied Materials & Interfaces*. 1(7): p. 1437-1443. 2009.

- [30] LVOV, Y.M., et al. **Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents**. ACS Nano, 2(5): p. 814-820. 2008.
- [31] ADAMO, P., P. Violante, and M.J. Wilson, **Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (Southern Italy)**. Geoderma, 99(3-4): p. 295-316. 2001.
- [32] LEVIS, S.R. and P.B. Deasy, Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. International Journal of Pharmaceutics, 243(1-2): p.125- 134. 2002.
- [33] BARRIENTOS-RAMÍREZ, S., et al., **Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate**. Microporous and Mesoporous Materials, 120(1-2): p. 132-140. 2009.
- [34] INOUE, A., Utada, M & Hatta, T. **Halloysite-to-kaolinite transformation by dissolution and recrystallization during weathering of crystalline rocks**. Clay Min., 47, 373–390. 2012.
- [35] GUGGENHEIM, S. & Eggleton, R.A. **Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. Hydrous phyllosilicates**. Pp. 675–725 in: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of micas) (S.W. Bailey, Ed.). Reviews in Mineralogy, 19, MSA, Chelsea, MI. 1988.
- [36] WHITE, G.N. & Dixon, J.B. **Kaolin-serpentine minerals**. Pp. 389–414 in: Soil Mineralogy with Environmental Applications (J.B. Dixon & D.G. Schulze, Eds.). Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin. 2002.
- [37] CHURCHMAN G.J. & Theng B.K.G. **Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation**. Clay Minerals, 19, 161–175. 1984.
- [38] FU, Y. and L. Zhang. **Simultaneous deposition of Ni nanoparticles and wires on a tubular halloysite template: A novel metallized ceramic microstructure**. Journal of Solid State Chemistry, 178(11): p. 3595-3600. 2005.
- [39] SHCHUKIN, D.G., et al., **Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers**. The Journal of Physical Chemistry C, 112(4): p. 958-964. 2008.
- [40] LIU, M., et al., **Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film**. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 88(2): p. 391-395. 2007.
- [41] SOUZA, R. B. **Desenvolvimento de elementos cerâmicos para uso em dispositivos de inspeção de dutos (pigs)**. Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2010.
- [42] GERMAN, R.M. **Fundamentals of Sintering. Engineering Materials in Handbook**. Ed. S. Schneider, ASM International USA, v.4, p.260-269, 1991.
- [43] YAN, M. F. **Sintering of Ceramics and Metals. Advances in Powder Technology**. G. Y. Chin, Ed, .American Society Metals, p.99-133, 1982.

- [44] COUTINHO, G. E. G. **Estudo de soluções sólidas de mulita: fabricação e propriedades.** Ouro Preto : Dissertação de Mestrado, 2007.
- [45] BAYHAN, M., Kavasog'lu, N. **A study on the humidity sensing properties of ZnCr₂O₄-K₂CrO₄ ionic conductive ceramic sensor.** Sens Actuators B: Chem. 117, 261–265. 2006.
- [46] BARSOUKOV, E., MacDonald, J.R. **Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications.** 2nd Ed., Wiley Interscience Publications, 2005, 2015.
- [47] ZOUAOUI M. J.; Nait-Ali, B.; Glandut, N.; Smith, D. S. **Effect of humidity on the dielectric constant and electrical impedance of mesoporous zirconia ceramics.** Journal of the European Ceramic Society Volume 36, Issue 1, January, Pages 163-169. 2016.
- [48] ANTUNES, G. R. **Contribuição para avaliação de desempenho de revestimentos de argamassa reforçados com telas metálicas.** 2016. 195 f. tese de doutorado - Curso de engenharia civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016
- [49] BATISTA, V. J. **Caracterização da Tenacidade de Materiais Cerâmicos de Pequenas Dimensões.** 167f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1993.
- [50] SHERIF, S. M.; Segerlind, L. J.; Frame, J.S. **An Equation for the Modulus of Elasticity of a Radially Compressed Cylinder.** Transactions of the ASAE, 19(4):782-785, 1976.
- [51] HONDROS G. **The evaluation of Poisson's ratio and the modulus of materials of a low tensile resistance by the Brazilian (indirect tensile) test with particular reference to concrete.** Aust J Appl Sci.; 10(3):243–268. 1959.
- [52] RAMSEY J.M., Chester F.M. **Hybrid fracture and the transition from extension fracture to shear fracture.** Nature. 428 (6978):63–66. 2004.
- [53] LI D., Wong L.N.Y. **The Brazilian disc test for rock mechanics applications: review and new insights.** Rock Mech Rock Eng. 46(2):269–287. 2013.
- [54] HOUTA, N., Lecomte-Nana, G.L., Tessier-Doyen, N., Peyratout, C. S. **Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: role of the nature and amount of surfactant.** Journal of Colloid & Interface Science, 423, 67-74, 2014.
- [55] KINGERY, W. David. New York: Chichester: Brisbane. **Introduction to ceramics.** J. Wiley and sons. cop. 1 vol. (XII-1032 p.). 1976.
- [56] MONTROYA, N., Serrano, F. J., Reventós, M. M., Amigo, J. M., & Alarcón, J. **Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain.** Journal of the European Ceramic Society, 30(4), 839–846. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.009. 2010.

[57] DA SILVA, V. J., Almeida, Ester P. **Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes.** *Ceramics International* - Volume 45, Issue 4, March, Pages 4692-4699. 2019.