

Volume



Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Definições

Volume



Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Definições

I São Paulo I 2024 I



DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

S237i

Santos, Luis Alberto Loureiro dos - Introdução aos Materiais Cerâmicos: Definições / Luis Alberto Loureiro dos Santos, Vânia Caldas de Sousa. – São Paulo: Pimenta Cultural, 2024.

Coleção Introdução aos Materiais Cerâmicos. Volume 1

Livro em PDF

ISBN 978-85-7221-234-2

DOI 10.31560/pimentacultural/978-85-7221-234-2

1. Materiais Cerâmicos. 2. Processamento. Cerâmico
3. Estruturas Cerâmicas. 4. Propriedades Cerâmicas. I. Santos,
Luis Alberto Loureiro dos. II. Sousa, Vânia Caldas de. III. Título.

CDD: 666.4

Índice para catálogo sistemático:

I. Materiais Cerâmicos – Processos

Simone Sales • Bibliotecária • CRB ES-000814/0

Copyright © Pimenta Cultural, alguns direitos reservados.

Copyright do texto © 2024 o autor e a autora.

Copyright da edição © 2024 Pimenta Cultural.

Esta obra é licenciada por uma Licença Creative Commons:
Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional - (CC BY-NC-ND 4.0).
Os termos desta licença estão disponíveis em:
<<https://creativecommons.org/licenses/>>.
Direitos para esta edição cedidos à Pimenta Cultural.
O conteúdo publicado não representa a posição oficial da Pimenta Cultural.

Direção editorial	Patrícia Bieging Raul Inácio Busarello
Editora executiva	Patrícia Bieging
Coordenadora editorial	Landressa Rita Schiefelbein
Assistente editorial	Júlia Marra Torres
Estagiária editorial	Ana Flávia Pivisan Kobata
Diretor de criação	Raul Inácio Busarello
Assistente de arte	Naiara Von Groll
Editoração eletrônica	Andressa Karina Voltolini Milena Pereira Mota
Estagiárias em editoração	Raquel de Paula Miranda Stela Tiemi Hashimoto Kanada
Imagens da capa	arinahabich - Freepik.com
Tipografias	Alternate Gothic Elizeth
Revisão	Larissa Barbosa
Autores	Luis Alberto Loureiro dos Santos Vânia Caldas de Sousa

CONSELHO EDITORIAL CIENTÍFICO

Doutores e Doutoradas

Adilson Cristiano Habowski
Universidade La Salle, Brasil

Adriana Flávia Neu
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Adriana Regina Vettorazzi Schmitt
Instituto Federal de Santa Catarina, Brasil

Aguimario Pimentel Silva
Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Alaim Passos Bispo
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Alaim Souza Neto
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Knoll
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Alessandra Regina Müller Germani
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Aline Corso
Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Aline Wendpap Nunes de Siqueira
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Ana Rosângela Colares Lavand
Universidade Federal do Pará, Brasil

André Gobbo
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Andressa Wiebusch
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Andreza Regina Lopes da Silva
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Angela Maria Farah
Universidade de São Paulo, Brasil

Anísio Batista Pereira
Universidade do Estado do Amapá, Brasil

Antonio Edson Alves da Silva
Universidade Estadual do Ceará, Brasil

Antonio Henrique Coutelo de Moraes
Universidade Federal de Rondonópolis, Brasil

Arthur Vianna Ferreira
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Ary Albuquerque Cavalcanti Junior
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Asterlindo Bandeira de Oliveira Júnior
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Bárbara Amaral da Silva
Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Bernadette Beber
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Bruna Carolina de Lima Siqueira dos Santos
Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Bruno Rafael Silva Nogueira Barbosa
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Caio Cesar Portella Santos
Instituto Municipal de Ensino Superior de São Manuel, Brasil

Carla Wanessa do Amaral Caffagni
Universidade de São Paulo, Brasil

Carlos Adriano Martins
Universidade Cruzeiro do Sul, Brasil

Carlos Jordan Lapa Alves
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Caroline Chioquetta Lorenset
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Cássio Michel dos Santos Camargo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul-Faced, Brasil

Christiano Martino Otero Avila
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Cláudia Samuel Kessler
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Cristiana Barcelos da Silva.
Universidade do Estado de Minas Gerais, Brasil

Cristiane Silva Fontes
Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

Daniela Susana Segre Guertzenstein
Universidade de São Paulo, Brasil

Daniele Cristine Rodrigues
Universidade de São Paulo, Brasil

Dayse Centurion da Silva
Universidade Anhanguera, Brasil

Dayse Sampaio Lopes Borges
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Brasil

Diego Pizarro
Instituto Federal de Brasília, Brasil

Dorame de Miranda Carvalho
Escola Superior de Propaganda e Marketing, Brasil

Edson da Silva
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Brasil

Elena Maria Mallmann
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Eleonora das Neves Simões
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Eliane Silva Souza
Universidade do Estado da Bahia, Brasil

Elvira Rodrigues de Santana
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Éverly Pegoraro
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Fábio Santos de Andrade
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Fabrcia Lopes Pinheiro
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Felipe Henrique Monteiro Oliveira
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Fernando Vieira da Cruz
Universidade Estadual de Campinas, Brasil

Gabriella Eldereti Machado
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Germano Ehlert Pollnow
Universidade Federal de Pelotas, Brasil

Geymeesson Brito da Silva
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Giovanna Ofretorio de Oliveira Martin Franchi
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Handherson Leylton Costa Damasceno
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Hebert Elias Lobo Sosa
Universidad de Los Andes, Venezuela

Helciclever Barros da Silva Sales
*Instituto Nacional de Estudos
e Pesquisas Educacionais Anísio Teixeira, Brasil*

Helena Azevedo Paulo de Almeida
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Hendy Barbosa Santos
Faculdade de Artes do Paraná, Brasil

Humberto Costa
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Igor Alexandre Barcelos Graciano Borges
Universidade de Brasília, Brasil

Inara Antunes Vieira Willerding
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Jaziel Vasconcelos Dorneles
Universidade de Coimbra, Portugal

Jean Carlos Gonçalves
Universidade Federal do Paraná, Brasil

Jocimara Rodrigues de Sousa
Universidade de São Paulo, Brasil

Joelson Alves Onofre
Universidade Estadual de Santa Cruz, Brasil

Jónata Ferreira de Moura
Universidade São Francisco, Brasil

Jorge Eschriqui Vieira Pinto
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Jorge Luís de Oliveira Pinto Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Juliana de Oliveira Vicentini
Universidade de São Paulo, Brasil

Julierme Sebastião Moraes Souza
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Junior César Ferreira de Castro
Universidade de Brasília, Brasil

Katia Bruginski Mulik
Universidade de São Paulo, Brasil

Laionel Vieira da Silva
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Leonardo Pinheiro Mozdzenski
Universidade Federal de Pernambuco, Brasil

Lucila Romano Tragtenberg
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Lucimara Rett
Universidade Metodista de São Paulo, Brasil

Manoel Augusto Polastreli Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Marcelo Nicomedes dos Reis Silva Filho
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Marcio Bernardino Sirino
Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Marcos Pereira dos Santos
Universidad Internacional Iberoamericana del Mexico, México

Marcos Uzel Pereira da Silva
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Maria Aparecida da Silva Santandel
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Maria Cristina Giorgi
*Centro Federal de Educação Tecnológica
Celso Suckow da Fonseca, Brasil*

Maria Edith Maroca de Avelar
Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil

Marina Bezerra da Silva
Instituto Federal do Piauí, Brasil

Mauricio José de Souza Neto
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Michele Marcelo Silva Bortolai
Universidade de São Paulo, Brasil

Mônica Tavares Orsini
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil

Nara Oliveira Salles
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Neli Maria Mengalli
Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, Brasil

Patricia Biegging
Universidade de São Paulo, Brasil

Patricia Flavia Mota
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil

Raul Inácio Busarello
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Raymundo Carlos Machado Ferreira Filho
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Roberta Rodrigues Ponciano
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Robson Teles Gomes
Universidade Católica de Pernambuco, Brasil

Rodiney Marcelo Braga dos Santos
Universidade Federal de Roraima, Brasil

Rodrigo Amancio de Assis
Universidade Federal de Mato Grosso, Brasil

Rodrigo Sarruge Molina
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Rogério Rauber
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Rosane de Fatima Antunes Obregon
Universidade Federal do Maranhão, Brasil

Samuel André Pompeo
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil

Sebastião Silva Soares
Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Silmar José Spinardi Franchi
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Simone Alves de Carvalho
Universidade de São Paulo, Brasil

Simoni Urnau Bonfiglio
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Stela Maris Vaucher Farias
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Tadeu João Ribeiro Baptista
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

Taíza da Silva Gama
Universidade de São Paulo, Brasil

Tania Micheline Miorando
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tarcísio Vanzin
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Tascieli Feltrin
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Tayson Ribeiro Teles
Universidade Federal do Acre, Brasil

Thiago Barbosa Soares
Universidade Federal do Tocantins, Brasil

Thiago Camargo Iwamoto
Universidade Estadual de Goiás, Brasil

Thiago Medeiros Barros
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil

Tiago Mendes de Oliveira
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil

Vanessa Elisabete Raue Rodrigues
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Vania Ribas Ulbricht
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Wellington Furtado Ramos
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil

Wellton da Silva de Fatima
Instituto Federal de Alagoas, Brasil

Yan Masetto Nicolai
Universidade Federal de São Carlos, Brasil

PARECERISTAS E REVISORES(AS) POR PARES

Avaliadores e avaliadoras Ad-Hoc

Alessandra Figueiró Thornton
Universidade Luterana do Brasil, Brasil

Alexandre João Appio
Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil

Bianka de Abreu Severo
Universidade Federal de Santa Maria, Brasil

Carlos Eduardo Damian Leite
Universidade de São Paulo, Brasil

Catarina Prestes de Carvalho
Instituto Federal Sul-Rio-Grandense, Brasil

Elisiene Borges Leal
Universidade Federal do Piauí, Brasil

Elizabeth de Paula Pacheco
Universidade Federal de Uberlândia, Brasil

Elton Simomukay
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil

Francisco Geová Goveia Silva Júnior
Universidade Potiguar, Brasil

Indiamaris Pereira
Universidade do Vale do Itajaí, Brasil

Jacqueline de Castro Rimá
Universidade Federal da Paraíba, Brasil

Lucimar Romeu Fernandes
Instituto Politécnico de Bragança, Brasil

Marcos de Souza Machado
Universidade Federal da Bahia, Brasil

Michele de Oliveira Sampaio
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil

Pedro Augusto Paula do Carmo
Universidade Paulista, Brasil

Samara Castro da Silva
Universidade de Caxias do Sul, Brasil

Thais Karina Souza do Nascimento
Instituto de Ciências das Artes, Brasil

Viviane Gil da Silva Oliveira
Universidade Federal do Amazonas, Brasil

Weyber Rodrigues de Souza
Pontifícia Universidade Católica de Goiás, Brasil

William Roslindo Paranhos
Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil

Parecer e revisão por pares

Os textos que compõem esta obra foram submetidos para avaliação do Conselho Editorial da Pimenta Cultural, bem como revisados por pares, sendo indicados para a publicação.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

Definição e Classificação dos Materiais Cerâmicos 10

1.1 Introdução..... 11

1.2 Histórico..... 12

1.3 Definições..... 16

1.4 Processamento de Cerâmicos 18

CAPÍTULO II

Cerâmicas Tradicionais 27

2.1 Ligação Química dos Materiais Cerâmicos 28

2.2 Classificação das Cerâmicas Tradicionais 31

Revestimentos Cerâmicos..... 35

Absorção de Água 37

Métodos de Fabricação..... 37

Cerâmicas Brancas 40

Nomenclatura Estrangeira..... 43

Materiais Refratários..... 45

Refratários Sílico-Aluminosos 46

Refratários Básicos..... 47

CAPÍTULO III

Cerâmicas Avançadas.....49

3.1 Definições em Cerâmicas Avançadas 50

3.2 Cerâmicas Avançadas Estruturais 53

3.3 Cerâmicas Elétricas/Eletrônicas 55

3.4 Cerâmicas Magnéticas..... 63

3.5 Cerâmicas Ópticas 64

3.6 Cerâmicas Nucleares..... 65

3.7 Cerâmicas Biológicas..... 66

CAPÍTULO IV

**Ligação Química e Propriedades
dos Materiais Cerâmicos:**

Cristais Iônicos **74**

4.1 Modelo Atômico.....75

4.2 Ligações Iônicas..... 78

4.3 Ligações Covalentes81

4.4 Ligações Metálicas 82

4.5 Ligações Mistas:
Iônico-Covalente 83

4.6 Ligações Atômicas em Sólidos..... 84

4.7 Cristais Iônicos 85

4.8 Cristais Covalentes.....91

4.9 Estrutura dos Óxidos.....91

Referências Bibliográficas.....93

Sobre o Autor e a Autora.....96



DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

1.1 INTRODUÇÃO

Quando falamos de materiais cerâmicos, normalmente associamos o termo a tijolos, telhas, xícaras, vasos e pratos. Realmente, estes são materiais cerâmicos, mas não os únicos. Existem muitos outros que se classificam dessa forma que são pouco conhecidos pela maioria das pessoas, e que veremos mais à frente.

A definição do que é material cerâmico segue o caminho normal das definições e classificações, sendo um conceito intuitivo baseado em propriedades e características dos materiais, na composição química ou em suas aplicações. Definições mais tradicionais do que são materiais cerâmicos, e de certa forma defasadas do conhecimento científico atual, seriam: arte de fabricar objetos tendo a argila como matéria-prima¹; arte ou técnica de fabricação de objetos de cerâmica, especialmente de argila queimada². Estas definições são baseadas em suas aplicações e tem um sentido mais popular de uso dos materiais cerâmicos. Como veremos mais à frente, definições com caráter mais científico existem, apesar de certa imprecisão a respeito do que seja realmente um material cerâmico, por conta de ser definido com base em outras classes de materiais.

Comparada com os metais e polímeros, as cerâmicas são duras, incombustíveis e não oxidáveis (afinal, são em grande parte formada de óxidos). Assim, elas podem ser utilizadas, por exemplo, em ambientes de elevada temperatura, corrosivos e de grande solicitação ao desgaste. Todas estas características se devem ao tipo de ligação que ocorre nos materiais cerâmicos, que são do tipo iônico-covalente, ou seja, ligações fortes e que conferem alto ponto de fusão, elevada resistência mecânica e grande módulo elástico.

1 CERÂMICA. Houaiss Online, [s.d]. Disponível em: <https://houaiss.online/houaission/apps/www2/v7-0/html/index.php>. Acesso em: 14 set. 2017.

2 CERAMIC. American Heritage Dictionary of the English Language, [s.d]. Disponível em: <https://ahdictionary.com/word/search.html?q=ceramic>. Acesso em: 14 set. 2017.

Elevada resistência mecânica? Como assim, se as cerâmicas se rompem facilmente quando caem no chão? Sim, elevada resistência mecânica. O que as cerâmicas não possuem, devido ao tipo de ligação química, é capacidade de se deformar sob impacto, o que faz com que se rompam com facilidade (elas não se deformam quando sujeitas ao impacto, como os metais e os polímeros). Associado a isso, os materiais cerâmicos mais conhecidos e utilizados no dia a dia, como tijolos e xícaras, possuem muitos poros, o que reduz drasticamente a resistência mecânica destes materiais. No entanto, materiais cerâmicos de baixíssima porosidade ou de porosidade nula, de alta pureza química e de alta cristalinidade, como é o caso de diversas cerâmicas avançadas, possuem valores bastante elevados de resistência mecânica, em muitos casos superiores ao aço. Além disso, muitas cerâmicas possuem excelentes propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas, óticas e mecânicas mesmo em ambientes agressivos. Devido a essas características, os materiais cerâmicos têm aplicações de chamado “alto desempenho” ou de “alta tecnologia”.

1.2 HISTÓRICO

As primeiras ferramentas utilizadas pelo homem foram fabricadas com pedras (um material cerâmico), mas possuíam o inconveniente de não poderem ser moldadas em formas complexas, limitando-se principalmente a pedras para moagem e quebra da casca de sementes, machados, pontas de flechas e instrumentos de corte pouco precisos. Posteriormente, ainda na pré-história, a técnica de conformação de argila com água e a queima em fogueiras permitiram a obtenção de recipientes para armazenagem e cozimento de alimentos devido à plasticidade conferida pela água ao sistema de partículas finas das argilas e a resistência mecânica obtida após queima.

É interessante notar que o primeiro dos materiais com uso tecnológico é ainda o mais desconhecido dos três principais (metais, polímeros, cerâmicas), sendo que as pesquisas de fronteira na área de ciência e tecnologia de materiais estão amplamente no campo dos materiais cerâmicos, uma vez que os conhecimentos científicos e tecnológicos destes ainda apresentam defasagem em relação aos outros materiais. Os primeiros materiais a serem estudados com base científica e de forma ampla foram os metais, em virtude da revolução industrial nos séculos XVIII e XIX. Já os materiais poliméricos tiveram seu auge de pesquisa e aplicação durante o século XX, e continuam até hoje. E os materiais cerâmicos tiveram suas aplicações tecnológicas de ponta mais amplamente estudadas a partir da segunda metade do século XX e, devido à imensa variedade de compostos desta classe de materiais, continuam até hoje não completamente estudados e compreendidos.

O bronze e o cobre, já que o bronze é uma mistura de cobre e níquel, foram os primeiros materiais metálicos a serem utilizados pelo homem na confecção de ferramentas, armas e vasilhames, devido às suas elevadas ductilidades, ou seja, suas facilidades de conformação por impacto e esforços mecânicos. Entretanto, o cobre e o bronze são muito moles, o que dificulta o seu uso em instrumentos de corte e armas. Desta forma, ele foi substituído pelo ferro, um material superior, com elevada resistência mecânica e bastante dúctil. A ductilidade do ferro, entretanto, é menor do que do bronze, permitindo que ferramentas e armas não perdessem o corte ou entortassem em uso, promovendo uma verdadeira revolução, principalmente para o fabrico de armas de guerra.

Como sempre, as guerras impulsionam o desenvolvimento científico e tecnológico de forma exponencial. E foi a tecnologia do ferro e principalmente do aço, uma liga ferro-carbono, que impulsionaram a revolução industrial com todos os seus avanços. No entanto, o aço comum é sensível ao calor e à corrosão, não sendo possível ser utilizado em ambientes de ataque químico severo. Surgiu, então, a

necessidade do desenvolvimento de ligas de aços não oxidáveis para contornar essa deficiência. Devido à essa necessidade de propriedades mais refinadas e controladas dos metais, gerou-se a necessidade do uso de refratários de maior desempenho e mais sofisticados para as condições de obtenção das ligas de aço e aço inoxidáveis.

Para ilustrar, a diferença de temperatura de fusão entre o ferro fundido e o aço é de cerca de 400°C , o que exige refratários com pontos de fusão mais elevados e, portanto, com características físico-químicas melhores do que refratários somente de argila. Mesmo os aços inoxidáveis necessitam de refratários diferentes dos utilizados para o aço comum, com propriedades superiores.

Isso posto, o interessante no aço inoxidável é que o que promove a resistência à oxidação é um material cerâmico: o óxido de cromo. Esse se forma na superfície do aço, criando uma camada resistente à penetração de oxigênio (camada passivadora), impedindo a oxidação completa do metal. Assim, o aço inoxidável somente não se oxida, porque já está oxidado com uma camada protetora que não permite oxidações posteriores

Um cerâmico muito conhecido, apesar de não o associarmos no primeiro pensamento e dar-nos conta que se trata de um material cerâmico, é o cimento ou o concreto. O concreto é uma mistura de cimento mais agregados (brita) e areia que possui boa resistência mecânica e com um custo menor do que o cimento puro. O principal motivo para se adicionar brita e areia e obter o concreto é a redução de custo, apesar de aparentemente nos parecer que a brita aumentaria a resistência mecânica. O cimento Portland foi descoberto no início do século XIX, sendo um dos primeiros materiais cerâmicos produzidos industrialmente. Trata-se de um composto de silicatos de cálcio que, com a adição de água, reage solubilizando os silicatos de cálcio e formando um composto hidratado no formato de agulhas que precipita e trava a estrutura, dando resistência mecânica ao cimento.

A porcelana também é um material muito conhecido e que sempre é lembrado quando se utiliza o termo cerâmica. Principalmente durante o século XIV, foi um material muito valorizado na Europa, sendo 5 vezes mais caro que o preço do ouro na época. Isto gerou, principalmente na Inglaterra, Itália e França, uma verdadeira corrida para a obtenção da porcelana, que somente era produzida na China e cujos processos e matérias primas eram mantidos em segredo pelos seus governantes. Corrida similar à corrida pela transformação de chumbo e ferro em ouro, a chamada pedra filosofal. Também por isso, além do alto preço também das especiarias, a corrida para que fosse encontrada uma nova rota para as Índias, impulsionada pelo fechamento da rota terrestre das especiarias com a queda de Constantinopla em 1493 pelos turcos otomanos. O lucro de um navio apenas carregado de porcelanas e especiarias enriquecia rapidamente seus investidores. Por conseguinte, a porcelana era conhecida como o “ouro branco” na Europa daquela época.

A porcelana é um material cerâmico obtido a partir da mistura de, basicamente, três materiais: quartzo, feldspato e caulim. A proporção entre estes materiais, moídos e misturados, é que dá as características da porcelana, sua temperatura de queima, translucidez, alvura e todas outras propriedades. A translucidez é a principal característica da porcelana que a distingue das outras cerâmicas de mesa. Para que possa ser chamada de porcelana, ao olhar a porcelana contra a luz e passar a mão ou objeto por trás desta, a sombra deve ser perceptível.

Na Inglaterra, um tipo especial de porcelana acabou sendo desenvolvida, a porcelana de ossos. Esse tipo de porcelana é constituído de ossos calcinados e moídos, que é fonte de cálcio e fósforo, o que permite a formação de fase vítrea que dá a translucidez da porcelana e com coloração tipicamente acetinada. Reza a lenda que os melhores ossos para produção dessa porcelana são os ossos humanos. Mas, obviamente, não é uma verdade, mas sim uma história que ajuda na divulgação e comercialização deste tipo de material. Os ossos tipicamente usados, após calcinação, são provenientes de bovinos.

A porcelana foi descoberta pelos chineses nos anos 600, mas o segredo de sua fabricação foi um dos mais bem guardados no mundo, e somente após 1500 é que se tem notícias de sua produção na Europa.

1.3 DEFINIÇÕES

Materiais cerâmicos, ou cerâmica, são definidos pela Associação Brasileira de Cerâmica (ABC)³ como compreendendo todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

Já a American Ceramic Society (ACS)⁴ define cerâmica como sendo materiais inorgânicos e não metálicos. Tipicamente cristalinos (possuem estrutura atômica ordenada) e são compostos formados entre elementos metálicos e não metálicos. A palavra “cerâmica” tem origem do grego “keramos”, significando argila de olaria ou peças de olaria. E a palavra Keramos é também relacionada ao sânscrito antigo, significando “queimar”. Ceramus, ou Keramos, foi também uma cidade antiga da costa norte do Mar Egeu, atual Turquia.

A revista Nature⁵, publicação científica bastante respeitada, define cerâmica como material inorgânico, não metálico (como carbeto, óxidos e nitretos) produzido pela conformação a alta temperatura. Cerâmicas são duras, frágeis, resistentes ao calor e à corrosão, e muitas vezes tem estrutura cristalina.

3 INFORMAÇÕES TÉCNICAS [...]. Associação Brasileira de Cerâmica, [s.d.]. Disponível em: <http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acesso em: 14 mar. 2017.

4 RESOURCES. The American Ceramic Society, [s.d.]. Disponível em: <http://ceramics.org/knowledge-center/ceramic-resource-center>. Acesso em: 16 mar. 2018.

5 CERAMIC articles [...]. Nature, [s.d.]. Disponível em: <https://www.nature.com/subjects/ceramics>. Acesso em 16 de mar. 2018.

E a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)⁶ define cerâmica como material rígido que consiste de uma rede tridimensional infinita de grãos cristalinos sinterizados, compreendendo metais ligados a carbono, nitrogênio ou oxigênio. O termo cerâmica geralmente se aplica a alguma classe de produtos inorgânico, não metálico sujeito a alta temperatura durante a fabricação ou uso.

Estas definições são semelhantes e incluem não apenas vasilhames de argila, mas refratários, produtos estruturais de argila, revestimentos cerâmicos, abrasivos, vidros, vitrocerâmicas e compostos eletrônicos, como os resistores de porcelana, varistores, capacitores, entre outros.

Entretanto, o vidro é um caso especial de cerâmica, apesar de ser um material amorfo, enquanto as cerâmicas são materiais cristalinos por natureza, apesar de alguns autores tratarem o vidro de forma diferenciada. Mesmo a IUPAC, como pode ser visto na definição acima, não classificaria o vidro como cerâmica. A maioria das cerâmicas obtidas industrialmente possuem fase vítrea, em maior ou menor quantidade, em sua microestrutura, normalmente adicionada com o intuito de reduzir a temperatura de queima destes materiais. As vitrocerâmicas são outra classe de materiais que possuem cristais cerâmicos incorporados em uma matriz de vidro. Este tipo de microestrutura permite a obtenção de melhores propriedades mecânicas do que o vidro puro ou de um material policristalino.

É interessante observar que os materiais cerâmicos são frequentemente definidos pelo que eles não são: eles não são metais (materiais não metálicos) e não são polímeros (materiais inorgânicos) nas definições. Em outras palavras, de maneira simplificada, fica fácil identificar um material cerâmico: não é metal? Não é polímero? Então, só pode ser

6 CERAMIC. In: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. 3. ed. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006. Online version 3.0.1, 2019. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/html/C/CT07540.html>. Acesso em: 16 mar. 2018.

cerâmico! Esse é a desvantagem de ser a última classe de materiais a ser estudada em profundidade, resultando em uma definição por exclusão em relação às outras classes de materiais mais conhecidos. Além disso, qualquer material existente, que não esteja amplamente estudado, e não se classifique como metal ou polímero, é classificado como cerâmica. Quem sabe, no futuro, não veremos uma outra classe de materiais surgindo, que não se classifique adequadamente como cerâmica.

1.4 PROCESSAMENTO DE CERÂMICOS

O desenvolvimento dos equipamentos para o processamento de materiais cerâmicos traz à tona métodos que têm sua origem há mais de 5.000 anos e outros que foram desenvolvidos em virtude das modernas pesquisas da física, química e engenharia. Dessa forma, o processamento atual de materiais cerâmicos é uma mistura de equipamentos de arte antiga com ciência moderna. E não necessariamente um cerâmico avançado possui um processamento avançado. Na verdade, na maioria das vezes o que temos são processamentos simples, mas controlados, para obtenção de materiais cerâmicos com elevadas propriedades.

Os primeiros processamentos cerâmicos, tendo em vista que remontam a pré-história, foram feitos utilizando as mãos ou os pés (Figura 1.1) e é ainda hoje utilizado em comunidades tradicionais e entre indígenas para homogeneização e conformação de vasos, potes e outros utensílios cerâmicos, ou mesmo em ateliês de artes. Acredita-se que o uso de energia hidráulica foi primeiramente utilizada na China, com moinhos para feldspato (Figura 1.2), em virtude da necessidade da obtenção deste material com reduzido tamanho de partículas para a produção de composições de porcelana.

Máquinas a vapor foram utilizadas por volta dos anos 1800, durante a Revolução Industrial, na produção de porcelana e de louça, substituindo a energia hidráulica.



Figura 1.1 – Preparo artesanal da argila, utilizando os pés⁷

Para a etapa de secagem ou redução da quantidade de água, antigamente utilizava-se a secagem das barbotinas, uma suspensão de material cerâmico, ou mesmo as peças conformadas ao sol, sendo posteriormente substituída por estufas aquecidas a lenha ou elétricas. Somente por volta de 1900, o filtro prensa foi utilizado universalmente com o propósito de reduzir mecanicamente o teor de líquido em barbotinas por filtração forçada. A utilização de vácuo para reduzir os defeitos devido às bolhas de ar na barbotina remonta também os anos 1900, sendo esta uma das poucas mudanças significativas na produção de cerâmica artística ou de mesa.

7

Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Clay_Mixing_for_Pottery.jpg. Acesso em: 14 mar. 2018



Figura 1.2 – Moinho a energia hidráulica, em uso no Japão⁸

O primeiro método de conformação dos artefatos de cerâmica foi o método **manual**, normalmente feito por mulheres (o homem primitivo era tipicamente caçador), para confecção de utensílios domésticos e armazenamento de água e alimentos, remontando a pré-história. O método de **torneamento plástico**, foi desenvolvido em cerca de 3.500 A.C no Egito/Oriente Médio, sendo usado na Grécia ao redor de 1.600 A.C. (Figura 1.3). Dessa forma, com a tecnologia de torneamento plástico, artigos de cerâmica puderam ser feitos muito mais rapidamente do que com os métodos antigos, aumentando a produtividade dos artesãos. Já em torno de 1800, durante a Revolução Industrial, tornos movidos a vapor foram utilizados, aumentando ainda mais a produtividade, podendo chegar a cerca de duas peças por minuto ou mais.

8

Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Watermills_at_Onta_Pottery_Village_01.jpg. Acesso em: 14 mar. 2018.



Figura 1.3 – Torneamento plástico de cerâmica⁹

Pratos são difíceis de serem conformados neste tipo de torno, que tinha como objetivo a conformação de vasos e potes, sendo que a automatização deste tipo de torno para pratos (*jigger*) (Figura 1.4) ocorreu somente por volta dos anos de 1930, sendo atualmente o método tradicionalmente utilizado para a produção de pratos.



Figura 1.4 – Jigger para torneamento de prato¹⁰

9 Disponível em: <https://pixabay.com/photos/pottery-handmade-cup-vase-hands-1139047/>. Acesso em: 14 mar. 2018.

10 Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Gladstone_jiggering_3792.JPG. Acesso em: 14 mar. 2019.

O torneamento à seco ou à úmido, a partir de peças cerâmicas secas ou conformadas, é muito similar ao torneamento de madeira. Tendo sido primeiramente praticado pelos chineses e posteriormente pelos gregos, antes da era cristã, permitindo a produção de peças de paredes finas e formato reproduzível. Os primeiros isoladores elétricos de baixa tensão foram conformados desta forma a partir de porcelana, e continuam a ser até hoje (Figura 1.5).

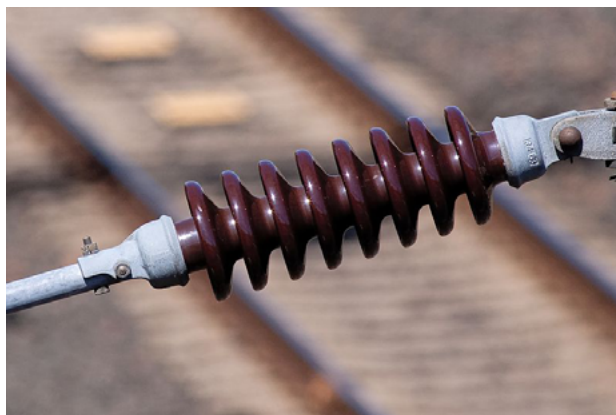


Figura 1.5 – Isolador cerâmico usado em ferrovias¹¹

Moldes de prensagem plástica de massas cerâmicas foram primeiramente utilizados pelos egípcios, gregos e chineses, conformando os materiais manualmente. Posteriormente, moldes de gesso foram utilizados nesse processo, devido à sua capacidade de absorver umidade e facilidade de obtenção dos moldes, sendo utilizados na Itália por volta de 1500.

A colagem de barbotina foi inicialmente praticada na Europa entre 1700 e 1740, mas a defloculação, método que diminui a viscosidade da suspensão pela repulsão das partículas, somente foi utilizada após 1891, quando Goetz patenteou esse processo, que permite uma

maior concentração de sólidos em suspensão e uma menor decantação das partículas na suspensão. No processo de colagem de barbotina (Figura 1.6), uma suspensão de pó cerâmicos (barbotina) é colocada em molde de gesso. O gesso succiona a água por efeito de capilaridade nos poros e concentra partículas na parede do molde. Quando a espessura desejada é obtida, o molde é vertido, restando uma parede de partículas cerâmicas aderida ao molde. Após secagem, a parede no molde retrai e é possível retirar a peça conformada.

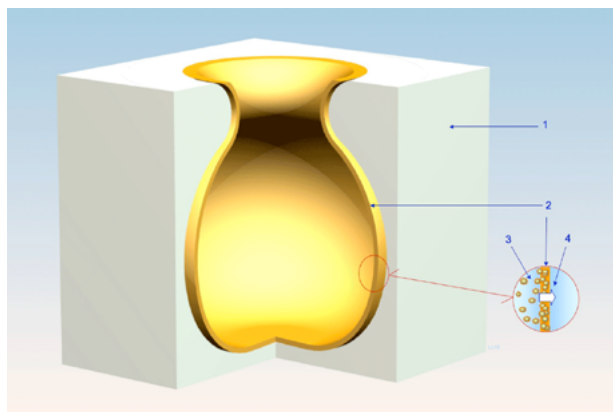


Figura 1.6 – Processo de colagem de barbotina: 1) gesso; 2) parede de partículas concentradas (colado); 3) suspensão de partículas; 4) água permeando o gesso¹²

A esmaltação, processo de recobrimento da superfície cerâmica com camada de vidro, era feita originalmente pela moagem dos esmaltes (vidros ou formadores de vidro) manualmente em moinhos de roda de pedra, sendo depois substituídos por moinhos de bolas. As primeiras aplicações de esmaltes na Inglaterra foram feitas por sopragem de óxido de chumbo sobre as peças. E, durante a queima, o óxido de chumbo reagia e produzia vidro sobre a superfície da cerâmica. Entretanto, alguns dos esmaltes egípcios e chineses eram

12

Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Slip_casting_principle.png. Acesso em: 14 mar. 2019.

feitos pela imersão das peças em uma suspensão de esmalte. Já a aplicação de suspensão de esmalte por aspersão é uma tecnologia bem mais recente.

A queima das cerâmicas era, nos primórdios, feita pela colocação das peças em uma fogueira (Figura 1.7), não havendo paredes para contenção do calor gerado. Este método ainda é utilizado pelos indígenas do México e do Brasil, além de outros locais, sendo extremamente heterogêneo em termos de distribuição de temperaturas, o que provoca frequentemente a trinca das peças cerâmicas. Comumente é adicionada argila queimada e moída, obtida de peças quebradas, à argila a ser conformada. Esse processo permite a diminuição da retração do material durante a queima, possibilitando que mais peças sobrevivam ao processo de queima. A evolução seguinte do processo de queima foi confinar o calor com paredes refratárias, permitindo distribuição de temperaturas mais homogêneas, com temperaturas mais elevadas, reduzindo as quebras e permitindo peças com melhores propriedades e acabamento (Figura 1.8).



Figura 1.7 – Queima de cerâmica em fogueira no Mali¹³



Figura 1.8 – Forno de paredes refratárias em empresa cerâmica¹⁴

Não há registro, mas é provável que os chineses tenham construído fornos com abóbodas antes do início da era cristã, e os egípcios anteriormente a esses. Um dos mais importantes feitos em termos de fornos foi a construção pelos chineses destes em terrenos inclinados (Figura 1.9). Esse tipo de configuração permite a recuperação do calor nas câmaras mais altas, o que diminui a necessidade de combustível, e permite ainda a obtenção de temperaturas de queima mais elevadas. O desenho de fornos se modificou muito pouco desde os chineses, e uma mudança mais radical somente foi observada logo após a Primeira Guerra Mundial, com a utilização de fornos túneis, com emprego de vagonetas refratárias no interior desses, e que permitem a queima com reduzido consumo de combustível comparativamente à queima intermitente.

14

Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Filled-kiln.jpg>. Acesso em: 14 mar. 2019.



Figura 1.9 – Forno inclinado (forno dragão) da província de Sanqingkou, China¹⁵

15

Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Jiangshan_Sanqingkou_Zhici_Zuofang_201701.02_14-34-48.jpg. Acesso em: 14 mar. 2019.



**CERÂMICAS
TRADICIONAIS**

2.1 LIGAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS CERÂMICOS

Atualmente a definição de metais, cerâmicas e polímeros está intrinsecamente ligada ao tipo de ligação química nestes materiais. Dois tipos principais de ligações químicas ocorrem nos materiais cerâmicos: iônica e covalente. Estes normalmente coexistem neste tipo de material e, juntamente com o arranjo cristalino, determinam a maioria das propriedades das cerâmicas.

A ligação iônica é um tipo de ligação forte e não direcional, ocorrendo com elementos químicos metálicos e não metálicos, com elevada diferença de eletronegatividade. Este tipo de ligação, por ser não direcional, permite um empacotamento denso e certa deformação plástica. Não com tanta plasticidade, como no caso dos metais, em que os átomos possuem ligação metálica, ligados por nuvem de elétrons e, assim, permitindo a mudança de posição dos átomos da rede com certa facilidade. Os cristais iônicos possuem maior dificuldade de mobilidade de seus átomos durante a deformação devido, principalmente, às cargas dos átomos não ligados da rede.

Essa deformação plástica nos materiais cerâmicos com alto caráter iônico pode ser observada pela prensagem de sal de cozinha, cloreto de sódio, material típico de ligação iônica, que se conforma pela deformação dos cristais durante a prensagem e travam uns aos outros, permitindo a obtenção de peças conformadas. Ocorre, de forma ainda mais evidente, com a prensagem de KBr, utilizado em ensaios de espectroscopia de infravermelho, em que o KBr é prensado para produção de pastilhas transparentes, contendo o material a ser analisado. A transparência é obtida pela eliminação dos poros durante a prensagem, devido à deformação plástica dos cristais de KBr. A transparência é tal que a pastilha obtida de KBr puro, grau espectroscópico, mais se parece com uma pastilha de vidro.

A ligação covalente também é uma ligação forte, em que os elétrons de ligação são compartilhados, estabelecendo ligações

direcionais. Normalmente os elementos químicos envolvidos são não metálicos e com pequena diferença de eletronegatividade. A maioria dos materiais cerâmicos possui tanto ligações iônicas quanto covalentes (Figura 2.1). As propriedades do material dependerão do mecanismo predominante. Materiais que possuem predominantemente ligações iônicas ou predominantemente covalentes possuem pontos de fusão mais altos do que os que possuem uma mistura destas (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Porcentagem de características iônica ou covalente

Cerâmica	Fusão °C	% Covalente	% Iônica
MgO	2798°C ²	27%	73%
Al ₂ O ₃	2050°C ²	37%	63%
SiO ₂	1715°C ¹	49%	51%
Si ₃ N ₄	1900°C ¹	70%	30%
SiC	2500°C ²	89%	11%

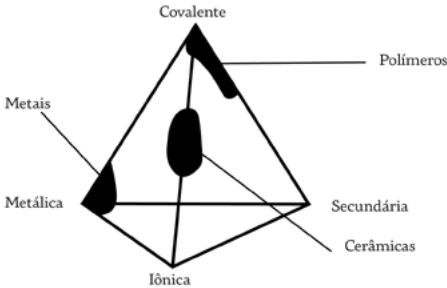


Figura 2.1 – Tetraedro representando a contribuição dos principais tipos de ligações químicas das classes de materiais (Adaptado de Shackelford, 2008)

Os materiais cerâmicos podem ser divididos de diversas maneiras, que estudaremos neste capítulo. Uma destas classificações é feita por meio da divisão dos materiais cerâmicos em duas classes: os cristalinos e os amorfos (não cristalinos). Nos materiais cristalinos, o material apresenta reticulado cristalino regular nas três direções, ou seja, apresenta ordem de longa distância. Ao contrário, nos materiais amorfos ocorre apenas ordem de pequena distância entre os átomos do composto. O SiO_2 é o material cerâmico mais estudado que pode existir nesta forma. E o resfriamento rápido do material fundido (acima de cerca de 1720°C) favorece a formação desta estrutura amorfa, pois não há tempo para os átomos do material se organizarem (Figura 2.2).

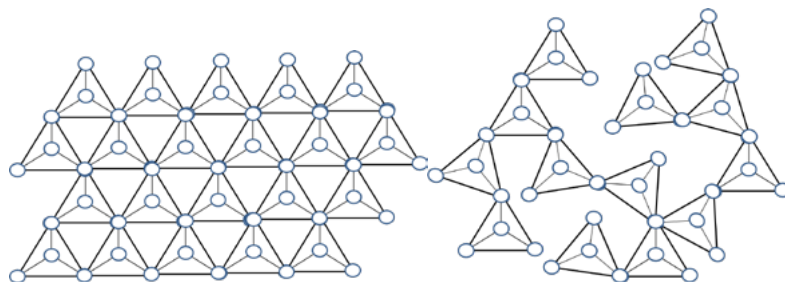


Figura 2.2 – Comparação entre a estrutura em tetraedros do SiO_2 cristalina e amorfa

O tipo de ligação química (iônica ou covalente) e a estrutura interna (cristalina ou amorfa, ou ainda mais aberta ou fechada) afetam as propriedades dos materiais cerâmicos. Um material amorfo, quando comparado ao mesmo material só que com estrutura cristalina, apresentará maior reatividade química, em virtude do maior espaçamento existente na estrutura amorfa, além de apresentar um estado energético mais elevado, sendo termodinamicamente mais instável. Outra característica dos materiais amorfos é apresentar espectro de raios X de banda de difração, não apresentando picos característicos do espaçamento interatômico. Isso ocorre porque cada pico de difração está ligado a um determinado espaçamento entre os átomos, que são em número limitado para o material cristalino. No material

amorfo, existem infinitas distâncias entre os átomos, o que reflete num espectro de raios X contínuo, formando uma banda continua.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS CERÂMICAS TRADICIONAIS

Uma das formas, também conveniente, de dividir os materiais cerâmicos é com relação ao tipo de matéria-prima utilizada. Para produtos em que o processamento adiciona alto valor agregado ao produto, o custo das matérias-primas é normalmente pequeno quando comparado ao custo de produção. Assim, o uso de matérias-primas de alta qualidade pode ser aceitável para materiais de uso em microeletrônica, implantes, ferramentas de corte e produtos de alta performance, que são conhecidos como **cerâmicas avançadas**. Do mesmo modo, o custo das matérias-primas para as **cerâmicas tradicionais**, como tijolos, telhas e porcelanas, deve ser reduzido.

Para as **cerâmicas tradicionais**, podemos organizar e subdividir em outras categorias, como:

Cerâmica Vermelha – compreende aqueles materiais com coloração avermelhada pós-queima, empregados na construção civil (tijolos, blocos estruturais, telhas, elementos vazados, tubos cerâmicos), além de utensílios de uso doméstico e adorno, de onde também se origina o termo terracota, ou, em versão livre, “terra cozida”.

Materiais para Revestimento – compreende aqueles materiais usados na construção civil para revestimento de paredes, piso e bancadas, tais como azulejos (azulejos de faiança), placas ou ladrilhos (de terracota) para piso e pastilhas. Os nomes dados para o revestimento utilizado não guardam razões técnicas, mas sim razões culturais consagradas pelo uso. Porém, tratam-se todos de revestimentos.

A palavra azulejo tem origem árabe (*azzelij, al zuleycha*), descritivo das pedras utilizadas nos mosaicos árabes. Azulejo designa uma peça normalmente quadrada e esmaltada, decorada (Figura 2.3) ou lisa, para uso em revestimento de paredes ou bancadas. Ela não é utilizada como revestimento de pisos devido principalmente à sua porosidade, que diminui as propriedades mecânicas do material, além dos esmaltes utilizados para sua cobertura serem pouco resistentes ao desgaste, tendo função apenas estética.



Figura 2.3 – Painel de azulejos de Jorge Colaço (1922), representando Henrique O Navegador No Promontório de Sagres. Lisboa, Pavilhão Carlos Lopes¹⁶

Cerâmica Branca – Este grupo é bastante variado, compreendendo materiais constituídos por um corpo cerâmico branco e em geral recobertos por esmalte transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca da massa cerâmica após queima, necessária

16

Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Azulejos_Parque_Eduardo_VII-1.jpg. Acesso em: 21 mar. 2019.

principalmente por razões estéticas. Com o advento dos esmaltes opacos, que não permitem visualizar a coloração do substrato, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a serem fabricados, sem prejuízo das características para uma dada aplicação, com matérias-primas com maior grau de impurezas, responsáveis pela coloração.

Dessa forma, tendo em vista que nem sempre o corpo cerâmico possui coloração branca, tipicamente se subdividi as cerâmicas brancas em:

- louça sanitária;
- louça de mesa;
- isoladores elétricos (alta e baixa tensão);
- cerâmica artística (decorativa e utilitária);
- cerâmica técnica (para fins diversos, tais como: laboratorial, elétrico, térmico e mecânico).

Note que, apesar de estarem enquadradas na categoria cerâmicas brancas, muitas vezes as peças não têm nada de branco, como o caso da louça sanitária, que tipicamente é um grês de coloração amarronzada ou cinza. A classificação como cerâmica branca é mais por fatores históricos, sendo consagrada pelo uso e não por razões técnicas ou do que de fato são.

Materiais Refratários – Este grupo compreende uma diversidade de produtos que têm como finalidade suportar temperaturas elevadas nas condições específicas de processo e de operação dos equipamentos industriais, que em geral envolvem esforços mecânicos, ataques químicos, variações bruscas de temperatura, entre outras solicitações. Para suportar essas solicitações e em função da natureza delas, foram desenvolvidos inúmeros tipos de produtos a partir de diferentes matérias-primas ou da mistura destas. Dessa forma, podemos classificar os produtos refratários quanto à matéria-prima,

aos componentes químicos ou aos minerais principais em: de sílica, sílico-aluminoso, aluminoso (contendo alto teor de alumina, Al_2O_3), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), forsterita (Mg_2SiO_4), cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), magnesiano-cromítico, cromítico-magnesiano (contendo MgO e Cr_2O_3), carbetto de silício (SiC), grafite (C), carbono (C), zircônia (ZrO_2), zirconita (ZrSiO_4), espinélio (MgAl_2O_4) e outros. Os materiais refratários são uma classe de materiais que se classificam muitas vezes como cerâmica tradicional e em outras como cerâmica avançada. Isso em virtude de termos refratários obtidos de matérias primas naturais, como o sílico-aluminosos, e refratários que utilizam alta tecnologia para sua obtenção, como, por exemplo, os de carbetto de silício (SiC).

Isolantes Térmicos – os produtos deste segmento podem ser classificados em:

- a. refratários isolantes que se classificam também como refratários devido à alta temperatura de trabalho;
- b. isolantes térmicos não refratários, de relativo baixo ponto de fusão, compreendendo produtos como vermiculita expandida, sílica diatomácea, diatomito, silicato de cálcio, lã de vidro e lã de rocha, e que podem ser utilizados até 1.100°C . Esses são usados em isolamento térmico industrial e residencial, além de portas de incêndio;
- c. fibras ou lãs cerâmicas, que podem chegar a temperaturas de utilização de 1.800°C ou mais. Apresentam composições tais como de sílica-alumina, alumina e zircônia.

Fritas e Corantes – Estes dois produtos são importantes matérias-primas para diversos segmentos cerâmicos que requerem acabamentos.

Frita (ou vidrado fritado ou esmalte fritado) é um vidro moído, fabricado por indústrias especializadas a partir da fusão da mistura de diferentes matérias-primas. O nome “frita” advém do som produzido

pelo vidro fundido quando imerso em água, para formação do estado vítreo no material e quebrando-o em pedaços que facilitam a etapa de moagem do material para posterior aplicação sobre a cerâmica. Esse é aplicado moído finamente sobre superfície do corpo cerâmico, normalmente por imersão ou aspersão, que, após a queima, adquire aspecto contínuo e vítreo. Este acabamento tem por finalidade melhorar a estética, tornar a peça impermeável, aumentar a resistência mecânica por meio da eliminação de poros superficiais, evitar acúmulo de sujeiras, entre outras possíveis características.

Corantes constituem-se de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos obtidos a partir da mistura de óxidos ou de seus compostos. Os pigmentos são fabricados também por empresas especializadas, inclusive por muitas das que produzem fritas, chamados muitas vezes como empresas de colorifícios ou colorifícios apenas, cuja obtenção envolve a mistura das matérias-primas, calcinação e moagem. Os corantes são adicionados aos esmaltes (vidrados) ou aos corpos cerâmicos para lhes conferir colorações das mais diversas tonalidades e efeitos especiais.

Cerâmica de Alta Tecnologia/ Cerâmica Avançada – estes tipos de materiais serão estudados no próximo capítulo e apresentam uma variedade de compostos, contendo óxidos, carbetos, nitretos e diversos outros que apresentam elevadas propriedades em aplicações tecnológicas.

Vamos, a partir daqui, revisar os principais segmentos de materiais cerâmicos tradicionais:

REVESTIMENTOS CERÂMICOS

Este segmento é um dos mais importantes e apresenta crescente crescimento tecnológico, com pesquisas envolvendo, inclusive, equipamentos de caracterização de materiais avançados.

É representado por mais de uma centena de unidades industriais, produzindo azulejos, pisos e revestimentos de paredes externas. Em 2017, por exemplo, foram produzidos, no Brasil, 790 milhões de m², com uma capacidade instalada de 1.055 milhões de m². As vendas atingiram 800,3 milhões de m², sendo 685 milhões de m² vendidos no mercado interno e 115,3 milhões de m² no mercado externo. O Brasil se situava, em 2016, como o terceiro maior mercado consumidor mundial, com 706 milhões de m², atrás de Índia, com consumo de 785 milhões de m² e China, com consumo de 5.475 milhões de m². No mercado externo, o Brasil vem melhorando sua participação constantemente, exportando 344,5 milhões de dólares em 2017. A América do Sul (47,6%), América Central (24,8%) e América do Norte (18%) foram os principais destinos das exportações. China, Índia, Brasil, Espanha e Vietnã foram, na ordem, os principais produtores mundiais, sendo os principais exportadores China, Espanha, Itália, Índia e Brasil. Atualmente, Brasil é um dos principais países no mercado mundial de revestimentos cerâmicos e louças sanitárias, sendo o terceiro maior produtor, o terceiro maior mercado consumidor e o sexto no ranking das exportações, com vendas para mais de 110 países. O segmento produtivo representa 6% do PIB da indústria de materiais de construção e é o 2º maior consumidor industrial de gás natural brasileiro¹⁷.

A classificação dos revestimentos cerâmicos é feita pelas normas ABNT NBR ISO 13006, e existem diversas outras para aplicação e caracterização de propriedades. As placas cerâmicas são divididas em grupos segundo dois critérios:

A absorção de água (Abs) que é diretamente ligada a muitas de suas propriedades, já que esta está diretamente ligada à densidade e à porosidade do material (Tabela 2.2) e o método de fabricação que influencia o aspecto do material e, assim, suas aplicações.

17

ANFACER. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/setor-ceramico/numeros-do-setor>. Acesso em: 15 jul. 2024.

ABSORÇÃO DE ÁGUA

Tabela 2.2 – Classificação segundo absorção

Grupos de absorção
Grupo I - Baixa absorção, $Abs < 3\%$
Grupo II - Média absorção, $3\% < Abs < 10\%$
Grupo III - Alta absorção, $Abs > 10\%$

O Grupo I é subdividido em dois outros (Tabela 2.3):

Tabela 2.3 – Subdivisão do Grupo I

Ia	$Abs < 0,5\%$
Ib	$0,5\% < Abs < 3\%$

O Grupo II também é subdividido em dois outros (Tabela 2.4):

Tabela 2.4 – Subdivisão do Grupo II

IIa	$3\% < Abs < 6\%$
IIb	$6\% < Abs < 10\%$

MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

Método A – Extrusão – Atualmente pouco utilizado no Brasil, mas já teve mercado bastante amplo.

Método B – Prensagem – É o processo praticado e cobre praticamente a toda a produção nacional.

Método C – Outros – Esta classificação não encontra utilização atualmente.

Combinando os dois critérios, tem-se a seguinte tabela (Tabela 2.5):

Tabela 2.5 – Classificação pelos métodos de fabricação e absorção

Grupos		Absorção (%)	Extrusão A	Prensagem B	Outros C
I	Ia	Abs < 0,5	AI	BIa	CI
	Ib	0,5 < Abs < 0,3		BIb	
II	IIa	3,0 < Abs < 6,0	AIa	BIa	CII
	IIb	6,0 < Abs < 10,0	AIIb	BIIb	
III		Abs > 10,0	AIII	BIII	CIII

Os critérios de classificação, no passado, eram diferentes dos atuais; e levavam em conta o tipo da fratura do material, se “compacta” ou “porosa”, similar ao utilizado em mineralogia, e se havia esmalte na superfície, semelhante ao que é feito para classificação de minerais. Tínhamos, então, quatro grupos:

Porcelana: fratura compacta com vidrado superficial;

Grês: fratura compacta sem vidrado superficial;

Faiança: fratura porosa com vidrado superficial;

Terracota: fratura porosa sem vidrado superficial.

O limite para diferenciar entre “compacta” e “porosa” era indefinido, como em mineralogia, sendo julgado por critério visual.

Os recobrimentos superficiais são classificados em: **vidrado**, **esmalte** e **engobe**. Antigamente, vidrado era utilizado para película vítrea reativa, que reagia e formava vidro durante a queima (vidrado “crú”); esmalte para película vítrea obtida a partir de vidro moído; e engobe para película vítrea opaca, utilizado sobre o substrato cerâmico para receber as camadas de decoração e/ou esmalte.

Atualmente, vidrado e esmalte são utilizados como sinônimos, não havendo diferenças em sua utilização, em virtude da pouca utilização de vidrados reativos. Já o engobe é um recobrimento utilizado para impermeabilizar a superfície dos revestimentos cerâmicos, impedindo a penetração de água, e como superfície opaca, mate, para ser colocada a decoração do revestimento (piso ou azulelejo), normalmente branca, escondendo a cor da superfície do revestimento, atuando como “tela” para a decoração acima, podendo ser permeável ou impermeável. Um requisito comum, antigamente, é que a cor de queima das argilas para azulejos deveria ser branca ou pelo menos clara, o que hoje em dia não impede a produção de azulejos, pela possibilidade de aplicação de engobes brancos.

Esses nomes antigos permanecem, ainda hoje, na nomenclatura de produtos cerâmicos para revestimento, mas sem se ater a seu significado original. Por exemplo, temos pastilhas de grês denominadas como de porcelana; porcelanatos, também sugerindo porcelana, que na verdade são grês de baixa absorção.

Algumas empresas brasileiras defendem a seguinte correlação:

- Absorção até 0,1% - Porcelanato;
- Absorção até 0,5% - Porcelanato Esmaltado;
- Absorção entre 0,5 e 3% - Grês;
- Absorção entre 3 e 6% - Semigrês;
- Absorção entre 6 e 10% - Semiporoso;
- Absorção superior a 10% - Poroso.

Os revestimentos cerâmicos podem ainda ser classificados quanto ao processo de queima em:

Biqueima:

Técnica de produção de pisos e azulejos (placas para revestimento cerâmico) em que se queima o produto duas vezes. Primeiro

obtêm-se o material de base apenas (biscoito ou chacote), que é queimado a baixa temperatura, de forma a obter-se material poroso que permita a aplicação do recobrimento (engobe, decoração, esmalte) e depois é feita uma nova queima para diminuir a porosidade total do material de base e vitrificar o esmalte. Utiliza-se dois fornos diferentes e com temperaturas distintas.

Monoqueima:

Técnica de produção de revestimento cerâmico em que se queima o produto uma única vez. Tanto a base cerâmica como o esmalte são queimados em um único processo. A monoqueima é o processo mais utilizado para produzir revestimento cerâmico, em todo o mundo. O processo de produção fica mais simples e econômico. Pela queima ser única, a interação entre a superfície (esmalte) e o substrato é muito boa, dificultando o defeito de gretagem (aparecimento de trincas) e melhorando muito a resistência da peça.

Monoporosa:

Técnica de produção apenas de azulejo em que se queima o produto uma única vez. Tanto o substrato como o esmalte são queimados em um único processo, similarmente ao processo monoqueima. É a monoqueima utilizada para a queima de um material poroso, o azulejo, de onde vem o nome. É a mesma monoqueima utilizada para o piso, mas com uma composição de massa cerâmica específica, que produz material de base poroso.

CERÂMICAS BRANCAS

Como explicado anteriormente, cerâmicas brancas são definidas originalmente como materiais cerâmicos que possuem cor, após queima, branca ou clara, o que atualmente nem sempre é verdade.

As cerâmicas brancas são obtidas tipicamente por composição de 3 elementos: sílica, feldspato (ou outro material fundente) e argila (ou caulim). O termo “porcelanas triaxiais” refere-se aos

produtos formados principalmente por estas três matérias-primas. Cada uma concede à peça uma característica específica, tendo-se a argila ou caulim que dá a plasticidade, o feldspato que é o principal fundente e a sílica que é responsável pela estrutura da peça. A Figura 2.6 mostra o diagrama ternário, em formato triangular, em que cada matéria-prima corresponde a um vértice, sendo o vértice correspondente a 100% do composto.

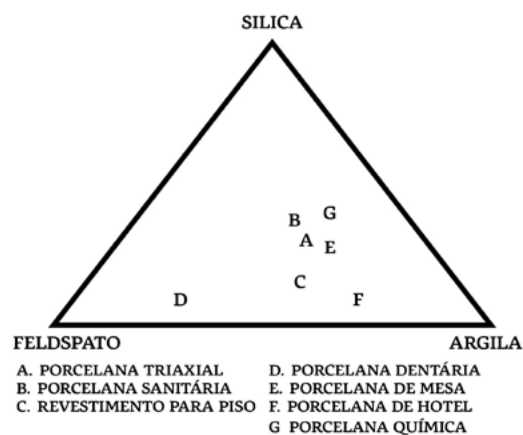


Figura 2.6 – Diagrama triaxial mostrando a composição dos principais produtos de cerâmicas brancas (Adaptado de Norton, 1978)

Na Figura 2.6 estão descritos diversos produtos cerâmicos, nos quais cada letra representa um produto. O percentual de cada uma das três matérias-primas que compõem a formulação varia conforme a proximidade de cada vértice. O que define o produto não é a composição do triaxial, mas as propriedades obtidas a partir desta, como resistência mecânica, porosidade, etc.

De modo abrangente, as cerâmicas brancas podem simplesmente ser definidas como um produto de baixa porosidade, branco e translúcido, permitindo parcialmente a passagem de luz, com a

formulação típica consistindo em uma mistura de argila (e/ou caulim), feldspato e quartzo.

Normalmente, a indústria divide a cerâmica branca em três grupos distintos: porcelana, grês e faiança. Estes grupos já foram definidos por diversos autores, e veremos uma compilação destes e a adequação para a forma mais correta:

Porcelanas: são fabricadas com massas constituídas a partir de matérias primas (argila e caulim), quartzo e feldspato com poucas impurezas, os quais são queimados a temperaturas superiores a 1350°C, tipicamente 1400°C. Os produtos apresentam porosidade próxima a zero, sendo claramente translúcidas, e compreendem a porcelana doméstica (pratos, xícaras, jogos de chá e jantar); porcelana elétrica (isoladores e peças para componentes eletroeletrônicos); e porcelana laboratorial, que apresenta elevada resistência ao ataque químico à alta temperatura ou ambiente e/ou à abrasão.

Grês: é a porcelana feita a partir de matérias-primas menos puras, podendo incluir outros fundentes que não o feldspato de alta pureza, tal qual o granito, como fundentes, ou mesmo o feldspato de baixa pureza, cujos contaminantes alteram a cor da porcelana. Os produtos são queimados por volta de 1250°C e apresentam porosidade próxima a zero, mas podem chegar a até 3%. Os principais produtos são a louça ou porcelana sanitários.

Faiança: são compostos de massas semelhantes à porcelana, mas usualmente podem incorporar, ao invés de feldspato, fundentes baseados em carbonatos, como a calcita e a dolomita, que são carbonato de cálcio e carbonato composto de cálcio e magnésio, respectivamente. As peças são fabricadas a temperaturas inferiores a 1200°C e caracterizam-se pela maior porosidade (> 10%) e menor resistência mecânica do que a porcelana e o grês, em virtude de sua elevada porosidade. Seus produtos incluem aparelhos de jantar, aparelhos de chá, xícaras e canecas, peças decorativas.

NOMENCLATURA ESTRANGEIRA

As cerâmicas brancas ("*whitewares*") podem ser definidas, segundo a American Society for Testing Materials (ASTM)¹⁸, como:

uma peça queimada consistindo de um corpo cerâmico esmaltado ou não-esmaltado que é comumente branco e de textura fina, designando os produtos classificados em revestimentos ("*tile*", pisos, ladrilhos, revestimentos e azulejos), louças ("*china*", termo também utilizado para descrever caulim), porcelanas ("*porcelain*" ou "*china*"), louça semivítrea (*semivitreous ware*) e cerâmica vermelha ("*earthenware*"). (2021, tradução do autor)

Além dos produtos citados pela ASTM, podem-se acrescentar ainda outros, embora possuam algumas particularidades e não tenham a mesma brancura de louças e porcelanas, como a louça de pó-de-pedra ("*stoneware*"), que possui uma coloração mais próxima do cinza, fabricada com materiais mais baratos e com mais contaminantes, incluindo as louças comuns, porosa e contendo carbonatos que produzem alta porosidade e facilitam o processo de queima. O termo "*stoneware*" é definido pela ASTM como peça cerâmica vítrea ou semi-vítrea de textura fina, feita a partir primariamente de cerâmica não refratária. Como se vê, a nomenclatura utilizada nacionalmente não segue estritamente a americana, sendo fortemente determinada por razões ou jargões comerciais e das empresas.

O termo porcelana ("*porcelain*") é definido pela ASTM: "cerâmica branca vítrea esmaltada ou não esmaltada, manufaturada pelo processo típico de porcelanas e utilizado para propósitos técnicos, designando a porcelana elétrica, química, mecânica, estrutural e térmica, quando são vítreos". A porcelana de ossos ("*bone china*") é produzida principalmente na Inglaterra e utiliza ossos calcinados como fundente, definida como uma porcelana translúcida produzida a partir

18

Disponível em: <https://www.astm.org/c0242-21.html>. Acesso em: 37 jul. 2024.

de uma composição de cerâmica branca contendo no mínimo 25% de cinzas de ossos. Já o termo louça ("*china*") é definido como: "cerâmica branca vítrea esmaltada ou não esmaltada manufaturada pelo processo típico de louças e utilizado para propósitos não técnicos, designando louças de mesa, sanitária e artística, quando estas são vítreas". Repare na similaridade da definição de louça e de porcelana na norma americana, sendo uma para cerâmicas técnicas e outra para cerâmicas não técnicas. A louça comum, às vezes denominada semivítrea, é mais porosa, opaca e com menor qualidade, enquanto a louça vítrea é uma cerâmica de maior resistência, de melhor qualidade. No entanto, na norma americana o termo "*faience ware*" foi utilizado inicialmente para cerâmica vermelha decorada com vidro opaco e atualmente para cerâmica decorada com vidro transparente.

A nomenclatura de cerâmicas brancas não se trata de algo de fácil definição, podendo-se encontrar, inclusive, os termos porcelana sanitária, louça sanitária e grês sanitário, designando o mesmo produto, em que todos seriam um grês, devido à sua cor e utilização de matérias primas com maior quantidade de contaminantes que a porcelana. Nenhum termo semelhante a grês aparece na norma americana.

Uma classificação usual da cerâmica branca no Brasil baseia-se no teor em peso d'água absorvida pelo corpo cerâmico: denomina-se porcelana quando a absorção é zero (pode-se admitir até 0,5%); grês são designados os materiais com baixíssima absorção (geralmente entre 0,5% e 3%), cuja coloração não seja branca; e louça (ou faiança, cerâmica pó-de-pedra) refere-se os corpos mais porosos (geralmente superior a 3%) (Motta; Cabral Junior, 2001).

Alguns produtos, manufaturados principalmente em outros países, podem ainda ser classificados de acordo com a temperatura de queima, em porcelana dura ("*hard porcelain*", 1380-1460°C) e mole ("*soft porcelain*", 1200°C) (Schüller, 1979). Assim, pode-se encontrar o termo "*hard porcelain*" para designar produtos de mesa ("*table*

ware"), hotel ("*hotel ware*") e até produtos para laboratório ("*laboratory ware*") (Rado, 1971).

De um modo geral, o termo porcelana define os produtos de especificações técnicas mais rígidas (menor absorção de água e maior resistência estrutural), de coloração branca e translúcida, e o termo louça ou faiança ("*china*", "*stoneware*") é usado para produtos de especificações menos rígidas.

MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Segundo a ABNT NBR 8826, refratários são materiais artificiais ou naturais, não metálicos, mas não excluídos aqueles que contenham constituintes metálicos, capazes de suportar temperaturas elevadas em condições específicas de emprego sem se deformarem ou se fundirem. O cone pirométrico equivalente mínimo para que o material possa ser considerado refratário corresponde ao cone Orton 15 (1430° C).

O declínio do consumo de refratários segue uma tendência mundial de redução no consumo específico, ou seja, a quantidade em massa de refratário para produção de uma dada quantidade de produto. Refratários de melhor desempenho estão possibilitando consumos menores na indústria siderúrgica, principal consumidora de refratários. O fato de a indústria de refratários ter de conviver com o segmento siderúrgico extremamente competitivo vem influenciando também o desempenho dos fabricantes, uma vez que a siderurgia consome cerca de 70% da produção. E nesta corrida para a melhoria do desempenho dos refratários, com objetivo de menor consumo específico, são adotadas técnicas de desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados, como microscopia eletrônica, difração de raios-x, entre inúmeras outras.

Os refratários podem ser classificados quanto:

- a. Composição química:
- Refratários **Ácidos**: constituídos predominantemente por SiO_2 ;
 - Refratários Básicos: constituídos predominantemente por CaO e MgO ;
 - Refratários Neutros: constituídos predominantemente por Cr_2O_3 .
- b. Transferência de Calor:
- Refratários Densos: apresentam baixa porosidade, são bons condutores de calor e o coeficiente de condutibilidade térmica depende do tipo de produto empregado.
 - Refratários Isolantes: apresentam alta porosidade e, assim, baixa condutividade térmica.

Assim como não existe um critério único para definir um produto refratário, também não existe um critério único para classificar esses materiais. É comum basear a sua classificação na matéria-prima utilizada na sua fabricação (ex. refratários argilosos), na sua composição química (ex. refratários aluminosos, sílico-aluminosos etc.) e ainda na sua natureza química (ex. refratários básicos, ácidos, neutros). Juntamente com estas classificações utiliza-se também o método de fabricação (ex. refratários conformados ou monolíticos (não formados)).

REFRATÁRIOS SÍLICO-ALUMINOSOS

Os refratários argilosos (sílico-aluminosos) foram provavelmente os primeiros a serem utilizados pelo homem. As argilas refratárias ocorrem na maior parte das áreas do mundo e, como se tornam plásticas quando misturadas com água, foram especialmente úteis para a produção de cadinhos para fusão de metais e vidros. Apesar do desenvolvimento de outros materiais mais refratários e de melhor resistência ao ataque químico, são largamente utilizados.

No lado extremo deste grupo de refratários, temos os refratários de sílica e os de alumina.

Os refratários de sílica utilizam cal como ligante e areia de sílica, sendo utilizados principalmente em siderurgia, em soleira de fornos, em fornos de coqueria e recuperadores de calor, em virtude de seu baixo custo, facilidade de conformação e altas temperaturas de fusão. Com as alterações nos processos siderúrgicos, os fornos de soleira quase desapareceram e os tijolos de sílica encontram aplicação nos altos fornos, recuperadores de calor e coquerias e são muito utilizados na indústria do vidro

Os refratários de alta alumina são obtidos a partir de alumina fase alfa, produto da digestão química da bauxita, precipitação e calcinação. Os tijolos de alumina são produzidos por sinterização a alta temperatura ou ainda utilizando alumina eletrofundida, que é obtida pela fusão da alumina alfa, utilizando eletrodos de grafite para a fusão do material.

É comum dividir os refratários sílico-aluminosos em 3 grupos:

1. argilosos (cauliníticos);
2. de silimanita;
3. mulíticos.

São utilizados em locais em que as temperaturas não ultrapassam cerca de 1200°C, fornos de cal e coque, petroquímica, cerâmica, incineradores, painéis, indústria do vidro etc.

REFRATÁRIOS BÁSICOS

Os refratários básicos são produzidos quase que exclusivamente a partir de 3 matérias-primas: magnesita, minério de cromo e dolomita. Cerca de 85% dos refratários básicos produzidos são

utilizados na indústria do aço. Como o óxido de ferro é considerado solvente universal de alta temperatura para a maior parte dos minerais, o potencial solvente de escórias básicas, ricas em óxido de ferro, produzidas nas unidades siderúrgicas, levanta problemas que impedem o aumento da temperatura para aumentar a velocidade das operações, pois aceleram o desgaste do refratário por aumentarem esta ação solvente, principalmente na linha de escória do metal, que é onde ocorre o ataque químico severo, diferentemente da linha de metal, que praticamente não ataca o refratário. Assim, é comum que se utilizem refratários diferentes na linha de metal e na linha de escória, sendo utilizados refratários de alto desempenho na linha de escória, permitindo uma vida útil mais prolongada do equipamento.



**CERÂMICAS
AVANÇADAS**

3.1 DEFINIÇÕES EM CERÂMICAS AVANÇADAS

As chamadas cerâmicas avançadas são produtos manufaturados a partir de matérias-primas com elevada pureza quando comparadas com as matérias-primas naturais, normalmente sintéticas e muitas vezes de elevada pureza, conformadas, sinterizadas e acabadas em condições com maior controle do que as cerâmicas tradicionais, com o objetivo de obter propriedades elevadas. Geralmente são produtos de alto valor agregado e utilizados em aplicações que requerem alto desempenho e reprodutibilidade.

Utiliza-se o termo *fine ceramics* no Japão. Já nos Estados Unidos, utilizam-se os termos *advanced ceramics* e *high technology ceramics*. No Brasil, os termos cerâmicas finas, cerâmicas de alta tecnologia, cerâmica técnica, cerâmica técnica já foram utilizadas como sinônimos de cerâmicas avançadas, mas o termo cerâmica avançada se consolidou para descrever este tipo de cerâmica.

As propriedades elevadas obtidas pelas cerâmicas avançadas não podem ser obtidas utilizando-se matérias-primas naturais brutas ou mesmo processadas, tipicamente utilizadas para as cerâmicas tradicionais. A cerâmica avançada se caracteriza por ser obtida tipicamente a partir de materiais em pó de elevada pureza, tamanho de partículas micrométrico, submicrométrico e nanométrico, utilizando processamentos convencionais e não convencionais, com elevado controle de processo, apresentando propriedades superiores ou elevado desempenho quando comparadas às cerâmicas tradicionais. Outra diferença entre as cerâmicas tradicionais e as avançadas é o uso mais reduzido de fase vítrea nas composições de cerâmicas avançadas, uma vez que estas tendem a reduzir

as propriedades do material. A fase vítrea é tipicamente utilizada para a redução da temperatura de queima dos materiais cerâmicos, com consequente redução de custos, o que pode ser crucial para as cerâmicas tradicionais, mas não tão importante para as cerâmicas avançadas, em virtude de seu alto valor agregado. A Tabela 3.1 apresenta comparativamente as características das cerâmicas tradicionais e avançadas.

Tabela 3.1 – Principais características de cerâmicas tradicionais e avançadas
(Adaptado de Ministério do Comércio Internacional e Indústria, Japão, 1983)

Item/Cerâmica	Avançada	Tradicional
Matéria Prima	Sintética	Natural
Tamanho de partícula	< 10 mm	0,5 a 100 mm
Processo de conformação	Controlado	Convencional
Queima/Sinterização	Pouca fase vítrea	Muita fase vítrea
Microestrutura	Grossa	Fina
Resistência Mecânica	Elevada	Reduzida
Preço	Elevado	Reduzido

Os principais tipos de cerâmicas avançadas, classificadas quanto ao seu uso, são:

- **Estruturais:** de elevadas propriedades mecânicas; selos mecânicos, refratários;

- **Elétricas/Eletrônicas:** que apresentam propriedades elétricas ou eletrônicas de interesses; semicondutores, supercondutores, resistores, sensores;
- **Magnéticas:** que apresentam propriedades magnéticas; componentes magnéticos e de memória, ímãs, superímãs;
- **Ópticas:** com propriedades óticas de transmissão, emissão ou refração de luz; lentes, transmissão de luz, fluorescentes;
- **Nucleares:** materiais de uso em reatores ou em ambiente de radiação; válvulas, blindagem de radiação, moderadores, absorvedores de nêutrons;
- **Química:** para uso na indústria química; catalisadores, trocadores de calor, suportes de catalisadores;
- **Biológicas:** aplicações em biotecnologia e em aplicações biológicas; implantes, suportes biológicos.

Outra forma diferencia as cerâmicas avançadas das cerâmicas tradicionais é apresentada na Figura 3.1. Os processos relativamente simples da esquerda são substituídos pelos processos complexos da direita, o que leva à obtenção de materiais com maior controle químico, estrutural e microestrutural, levando a materiais de elevado desempenho, como os utilizados em foguetes, reatores nucleares, turbinas e em motores automotivos. Estes materiais têm de ser acompanhados durante o processamento pelo controle microestrutural, tendo papel fundamental nas propriedades finais, que pode ser observado em sistemas mais sofisticados, como o microscópio eletrônico representado na figura. Outros controles podem ser utilizados, como a composição química por análises químicas via úmida, por fluorescência de raios X ou outros métodos. Além disso, a estrutura cristalina (ou ausência desta) pode ser acompanhada por ensaios de difração de raios X.




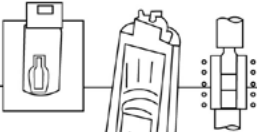

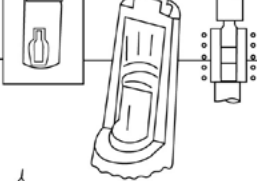

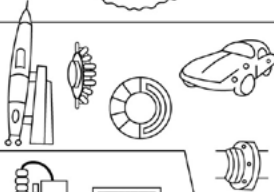
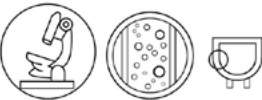
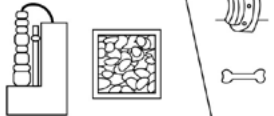
	Cerâmicas convencionais	Cerâmicas finas
Matérias primas		
Conformação		
Sinterização		
Produtos		
Estrutura		

Figura 3.1 – Diferenças entre cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas
(Adaptado de Ministério do Comércio Internacional e Indústria, Japão, 1983)

3.2 CERÂMICAS AVANÇADAS ESTRUTURAIS

Cerâmicas estruturais são materiais cerâmicos utilizados em locais onde a principal solicitação destes é nas suas propriedades mecânicas, como resistência à tração ou à compressão, desgaste, entre outras, nas condições de utilização destes materiais, como, por

exemplo, em locais de alta temperatura, corrosivos, sujeito a vibrações e impactos. Os materiais utilizados em engenharia civil foram os primeiros a serem denominados como materiais estruturais, mas o desenvolvimento das cerâmicas avançadas estendeu as aplicações das cerâmicas estruturais.

No campo dos materiais estruturais, destaca-se especialmente os materiais estruturais resistentes às altas temperaturas. As propriedades esperadas destes materiais seriam as resistências à deformação, à fratura em altas temperaturas, à corrosão e ao desgaste. Nesta classe de materiais, costuma-se classificar em cerâmicas não óxidas e óxidas. As principais não óxidas são os carbeto e nitreto, em virtude de seu elevado caráter covalente, que determinam sua alta resistência mecânica e à deformação. Os principais exemplos são o carbeto de silício e nitreto de silício (SiC e Si_3N_4), utilizadas principalmente em locais de alta solicitação mecânica e em elevadas temperaturas (refratários de siderurgia, componentes para motores automotivos).

Na classe das óxidas, os principais exemplos são a alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2), que apresentam altos pontos de fusão, dureza e resistência mecânica. Uma característica muito importante, presente na zircônia, é sua elevada tenacidade à fratura (para um material cerâmico), que é a resistência à propagação de trincas, o que melhora suas características de uso principalmente em locais que podem sofrer impactos. A Tabela 3.2 apresenta algumas aplicações destes tipos de cerâmicas.

Tabela 3.2 – Aplicações de cerâmicas com funções estruturais

Materiais	Aplicações
Ferramenta de corte (Al_2O_3 , TiC , TiN , ZrO_2)	Insertos cerâmicos, tesouras, facas, revestimentos.
Resistentes ao desgaste (Al_2O_3 , ZrO_2)	Selos mecânicos, esferas de rolamentos, guias-fio, superfícies articulares, válvulas, bombas mecânicas.

Materiais	Aplicações
Resistentes ao calor (SiC , Al_2O_3 , Si_3N_4)	Partes de motores cerâmicos, turbinas, trocadores de calor, cadinhos de fusão, cabeça de pistão, refratários de alto desempenho.

3.3 CERÂMICAS ELÉTRICAS/ELETRÔNICAS

Cerâmicas eletrônicas são materiais cerâmicos especialmente formulados para aplicações elétricas, magnéticas ou ópticas (Hench; West, 1990). Entretanto, muitos autores separam as aplicações óticas das cerâmicas eletrônicas, sendo estudadas como um caso em separado. O mesmo ocorre com as cerâmicas magnéticas, o que demonstra que não há uma classificação definitiva e, em termos didáticos, essa separação realmente é mais adequada.

Nos últimos 60 anos, a taxa de mudança tecnológica tem aumentado rapidamente, o que tem provocado a introdução de novos desenvolvimentos tecnológicos na sociedade de mercado em poucas décadas ou mesmo em poucos anos. Esta rápida mudança, ou ao menos o início dela, coincide com o desenvolvimento da indústria de materiais eletrônicos e cerâmicas eletrônicas, as quais têm papel fundamental na chamada Era da Informática, por meio da utilização de semicondutores, dielétricos, ferritas e mais recentemente supercondutores.

A grande utilização das cerâmicas eletrônicas tem gerado um valor significativo no mercado mundial para estes materiais, que respondem por cerca de 70% do mercado mundial de cerâmicas de alta tecnologia.

Dentro das cerâmicas eletrônicas, podemos ter uma série de tipos de materiais, como:

Ferroelétricos: São materiais empregados amplamente para aplicações em transdutores, ou seja, materiais que convertem um tipo de sinal em outro, como, por exemplo, um sinal ótico em um sinal elétrico, ou um sinal mecânico em elétrico. Os materiais ferroelétricos têm sido particularmente úteis no desenvolvimento de tecnologias de transdutores eletromecânicos, eletro-ópticos e acústico-ópticos. Eles apresentam um momento dipolar espontâneo, ou seja, eles são polarizadores mesmo na ausência de qualquer campo elétrico. Do ponto de vista atômico, é necessário que um cristal ferroelétrico não tenha um centro de simetria, embora a ferroeletricidade não possa ser completamente explicada apenas por considerações geométricas. Essa ausência de simetria cria um dipolo que pode sofrer mudança de orientação quando sujeito a um campo. Essa baixa força coerciva faz com que, em um cristal ferroelétrica, surjam os chamados domínios, que são regiões nas quais os dipolos elétricos estão orientados em uma mesma direção e sentido.

O comportamento mais característico dos materiais ferroelétricos é a chamada histerese, mostrada na Figura 3.2.

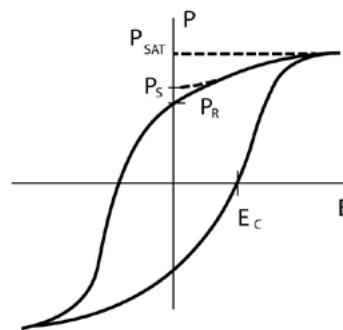


Figura 3.2 - Histerese ferroelétrica

A aplicação de um campo elétrico origina uma polarização, que aumenta rapidamente no início e depois a uma taxa menor.

Quando esse campo externo é retirado, reduz-se a polarização, mas há uma polarização remanescente (P_r) que deve ser vencida para que um outro campo elétrico consiga provocar uma reorientação. A histerese é produzida pela aplicação de campos cíclicos, sendo um indicador da constante dielétrica, pois relaciona a polarização e campo elétrico aplicado. A histerese também é um indicador do fator de dissipação ou perda, pois se gasta mais energia para mover as paredes dos domínios, e P_r e E_c são os indicativos da energia necessária para isso. O fator de dissipação é equivalente a uma resistência em paralelo com o capacitor e, para uma certa constante dielétrica, está diretamente relacionada à polarização remanescente, P_r . A área interna da curva é indicativa das perdas. Acima de certa temperatura, denominada temperatura de Curie, a natureza ferroelétrica do cristal desaparece. Os principais materiais cerâmicos com propriedades ferroelétricas são o titanato de bário ($BaTiO_3$), titanato de estrôncio $SrTiO_3$ e o titanato de chumbo $PbTiO_3$, que atuam como modificadores da temperatura de Curie do titanato de bário. A Tabela 3.3 mostra outros compostos ferroelétricos.

Tabela 3.3 – Dados de cristais ferroelétricos (Musikant, 1991)

Cristal	Material	T_c (C)	P_s (mC.cm ⁻²)
Perovskitas	BaTiO ₃	120	25
	SrTiO ₃	-240	25
	KNbO ₃	440	20-40
	PbTiO ₃	490	20-95
Ilmenita	LiTaO ₃	665	23

Piezoelétricos: São materiais que reagem a uma voltagem imposta, mudando a sua dimensão. Dessa forma, eles podem ser usados como um meio de transformar variações de voltagem, de um pulso elétrico, em movimento. De maneira análoga, uma força mecânica imposta, como uma pressão, induz a geração de uma voltagem nos materiais piezoelétricos. Esse efeito foi chamado de

piezoelectricidade (do grego *piezo*, pressão), descoberto em materiais naturais como o quartzo, a turmalina (aluminossilicato contendo boro) e alguns sais (tartarato de sódio e potássio).

Quando um cristal de quartzo é cortado precisamente e polido numa dada espessura, o cristal oscilará na sua frequência natural quando uma oscilação de voltagem for imposta numa frequência harmônica. Esse é o princípio básico para uso de cristais piezoelétricos em radiotransmissores e receptores para sintonizar uma frequência específica de uma estação de rádio. E para medida precisa de tempo nos relógios a quartzo.

A grande aplicação dos materiais piezoelétricos foi desenvolvida durante a Segunda Guerra Mundial para a detecção de som embaixo d'água durante operações navais. Esse processo foi chamado de SONAR (Sound Navigation and Ranging). O titanato de bário foi descoberto como material que apresenta propriedades piezoelétricas e foi incorporado aos primeiros equipamentos de sonar. Dispositivos ultrasônicos, fonográficos, microfones, entre outros foram todos desenvolvidos baseados no efeito piezoelétrico.

Varistores: Tipicamente são fabricados a partir de semicondutores cerâmicos, principalmente baseados no ZnO. O processo empregado para a fabricação dos varistores resulta em cristais de ZnO condutores circundados por um contorno de grão isolante, contendo elementos como Bi, Co e Mn, que atuam como barreira à condução elétrica. Esta barreira é similar à barreira existente em materiais PTC (Positive Temperature Coefficient of Electrical Resistivity) (Figura 3.8), sendo chamada, em ambos os materiais, de barreira de Schottky. Os elétrons necessitam de um valor elevado de diferença de potencial elétrico para poderem superar a barreira e permitirem a condução, gerando corrente elétrica, chamada tensão de ruptura.

Num varistor, a corrente elétrica aumenta rapidamente e instantaneamente numa voltagem crítica, permitindo que o circuito seja protegido contra sobrevoltagens, evitando o dano ou a queima do circuito

(Figuras 3.3 e 3.4). Durante a operação normal do circuito, o varistor atua essencialmente como um resistor de elevada resistividade. Isso permite a aplicação do varistor como protetor de sobrecargas e filtro.

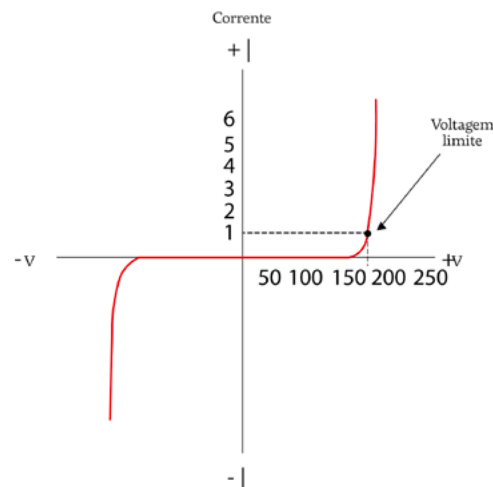


Figura 3.3 – Comportamento elétrico típico de elementos varistores (Adaptado de Circuit Globe¹⁹)

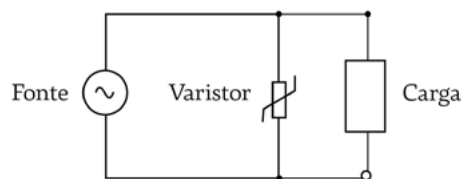


Figura 3.4 – Aplicação típica de varistores de ZnO como elementos de proteção de transientes elétricos (Musikant, 1991)

PTC: refere-se ao "Positive Temperature Coefficient of Electrical Resistivity" que certos materiais semicondutores, cerâmicas de titanato, exibem nas vizinhanças da temperatura de Curie.

Trata-se de um salto de algumas ordens de magnitude, a partir de baixos valores de resistividade até altos valores, em uma faixa estreita de temperatura (Figura 3.6). O trabalho pioneiro que levou à descoberta e patenteamento do efeito PTC em cerâmicas de titanato de bário dopadas foi realizada por Vervy e outros em 1950. Seguiu-se a este um intenso trabalho no mundo todo, visando a explicação e o entendimento do fenômeno, em virtude do seu reconhecido potencial de uso. As primeiras aplicações utilizavam componentes cerâmicos PTC, como sensores, para proteção de motores, aquecedores autocontrolados e limitadores de corrente em circuitos eletrônicos.

A primeira aplicação de grande volume foi em tubos de televisão, a partir de 1968, para desmagnetização. Componentes PTC foram utilizados em todos os receptores tubulares de TV coloridos no mundo, atualmente não mais utilizados, excedendo 15 milhões de unidades em 1981. Diversas outras aplicações foram posteriormente desenvolvidas, por exemplo aquecedores para processamento de alimentos, aquecedores de ar, aplicações automotivas para diminuição da emissão de poluentes, e em dezenas de outras aplicações.

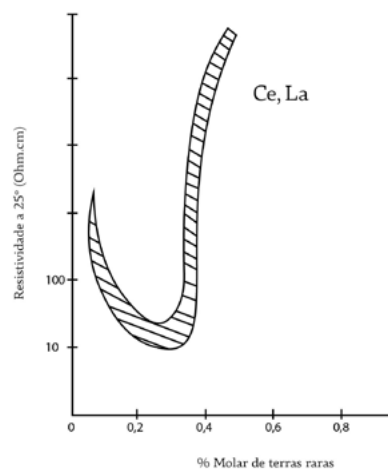


Figura 3.5 – Ação de terras raras na semicondução de cerâmicas PTC (Hill; Tuller, 1986)

O efeito da dopagem do BaTiO_3 envolve uma mudança da condutividade elétrica, como pode ser visto na Figura 3.6, em que o material se torna condutor pela adição de terras raras. Diversos modelos têm sido desenvolvidos para explicar o efeito PTC. A construção dos modelos é baseada no fato de que o contorno de grão exibe propriedades que se diferem das do interior do grão. Essa diferença é causada por adsorção e segregação junto ao contorno de grão. Ainda não é claro qual desses dois processos tem maior contribuição no efeito PTC. Goodman (1961) mostrou que o efeito PTC só surge em cerâmicas de BaTiO_3 dopadas, não aparecendo em monocristais (Figura 3.6). A região de contorno de grão modifica-se durante o resfriamento. Oxigênio é adsorvido na superfície e difunde para o contorno de grão, alterando a estrutura de defeitos no contorno de grão através da atração de elétrons do interior dos grãos, criando uma barreira isolante entre estes (Figura 3.7). Esta barreira isolante só é efetiva a baixa temperatura, abaixo da Temperatura de Curie (T_c), que é a temperatura acima da qual o material não é mais ferroelétrico e passa a ser paraelétrico, o que demonstra que os dipolos ferroelétricos anulam o efeito da barreira a temperaturas abaixo de T_c , tornando o material condutor.

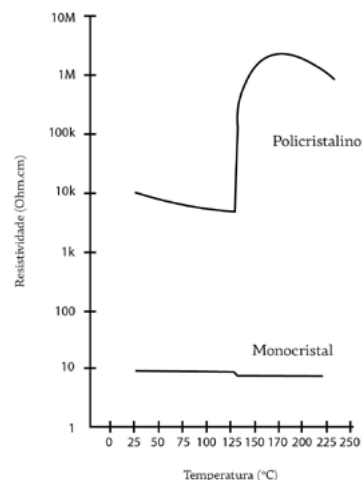


Figura 3.6 – Curva PTC para monocristal e cerâmica policristalina (Tien; Carlson, 1963)

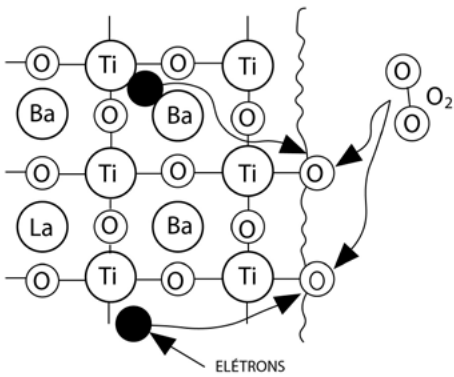


Figura 3.7 – Adsorção e difusão de oxigênio em cerâmicas PTC (Newman, 1984)

A Tabela 3.4 apresenta outras aplicações eletrônicas dos materiais cerâmicos.

Tabela 3.4 – Aplicações de cerâmicas elétricas/eletrônicas

Materiais	Aplicações
Isolantes (Al_2O_3 , BaO, MgO)	Substratos de circuitos integrados e resistores
Ferroelétricos (BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3)	Capacitores cerâmicos
Piezoeétricos (PZT – PbTiO_3)	Osciladores, filtros, transdutores
Semicondutores (BaTiO_3 , SiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , V_2O_5 , óxidos de metais de transição)	Sensores de temperatura e calor, elementos de aquecimento, sensores de infravermelho, eliminadores de ruído e sobretenção, células solares.
Condutores iônicos (BiAlO_3 , ZrO_2)	Eletrolitos sólidos, sensores de oxigênio, medidores de pH.
Sensores de Gases (ZnO , Fe_2O_3 , SnO)	Detectores de hidrocarbonetos e fluorcarbonetos, alarme de vazamento de gases

Materiais	Aplicações
Sensores de Umidade ($\text{TiO}_2\text{-MgCr}_2\text{O}_4$)	Elemento de controle de cozimento, detecção de umidade do ar.

3.4 CERÂMICAS MAGNÉTICAS

Ferritas: São a classe predominante das cerâmicas que exibem propriedades magnéticas. Todas as ferritas são baseadas no Fe_2O_3 , o óxido magnético de ferro. Elas são óxidos que exibem uma indução magnética mesmo que na ausência de campo magnético imposto, de maneira análoga a um ímã permanente.

As ferritas são úteis devido à sua forte indução magnética espontânea, alta resistividade elétrica e baixo fator de perda. As composições de ferritas podem ser modificadas de modo a obterem-se propriedades específicas, sendo estas fortemente dependentes do processamento, tal como tamanho de grão, densidade e impurezas. Ferritas hexagonais existem no campo de composições representado por $\text{BaO-MeO-Fe}_2\text{O}_3$, onde Me representa um óxido de metal de transição. As ferritas são muito utilizadas em circuitos elétricos e eletrônicos. As de baixa densidade de fluxo magnético (ferritas moles) são empregadas principalmente para núcleo de transformadores e motores elétricos. Já as de média e alta densidade de fluxo (ferritas duras) são utilizadas em aplicações de ímãs permanentes, de gravação de informação, pois permanecem polarizadas sob a influência de baixos campos magnéticos, mantendo os dados gravados. A Figura 3.9 mostra a histerese ferromagnética típica das ferritas, mostrando a polarização remanescente (B_r), a polarização de saturação (B_s) e o campo coercivo (H_c). Note a similaridade da histerese ferroelétrica (Figura 3.2) com a histerese ferromagnética (Figura 3.8).

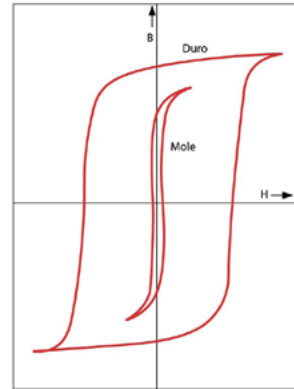


Figura 3.8 – Histerese ferromagnética (Wulff, 1976)

3.5 CERÂMICAS ÓPTICAS

Esta classe de cerâmicas inclui cerâmicas mono e policristalinas utilizadas em aplicações ópticas. Adicionalmente a lentes e janelas, outras aplicações de cerâmicas ópticas incluem fósforo de tubo de raios catódicos, luz fluorescente, contadores de cintilação, componentes de lasers, incluindo cristal de laser, espelhos e componentes eletro-ópticos e eletro-acústicos. As propriedades ópticas também são importantes para aplicações em componentes dentários, onde a aparência do material é fundamental. As propriedades ópticas de interesse incluem transmissão, absorção, cor, índice de refração, refletividade e emissividade, porém muitas dessas dependem das condições da superfície.

Fósforo. Os materiais tipicamente usados, como fósforo, que não são o elemento químico fósforo, mas que apresentam fosforescência, incluem CaWO_4 com ou sem ativador de chumbo (azul),

$\text{BaSi}_2\text{O}_5/\text{Pb}$ (UV), $\text{Zr}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ (verde), $\text{CaSiO}_3/\text{Pb,Mn}$ (amarelo a laranja), $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ (laranja-vermelho), $\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7/\text{Ti}$ (azul-branco), $\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_7/\text{Sn}$ (azul), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl,F})/\text{Sb,Mn}$ (azul a laranja e branco), $((\text{Sr,Zn})_3(\text{PO}_4)_2/\text{Sn}$ (laranja), $\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}/\text{Mn}$ (vermelho), $3\text{MgO.MgF}_2.\text{GeO}_2/\text{Mn}$ (verde).

Cúpulas de infravermelho. São componentes que transmitem bem em infravermelho e são usadas como protetores para sensores de infravermelho. Além de transmitirem em infravermelho, estes materiais devem ser resistentes à erosão da poeira e da chuva e ter boa resistência ao choque térmico. Os materiais podem ser monocristais (ZnS , ZnSe , MgF_2 , CaF_2 , safira (Al_2O_3) ou policristalinos (ZnS , ZnSe , MgF_2 , Y_2O_3 , ALON (oxinitreto de alumínio), espinélio). O material escolhido depende da região de comprimento de onda de interesse.

Espelhos. Carbetto de silício (SiC) é utilizado em aplicações como espelhos espaciais e até mesmo espelhos baseados em terra. O uso de SiC é interessante devido à sua alta resistência mecânica e tenacidade, comparativamente ao vidro. Espelhos de SiC podem ser obtidos por CVD (deposição por fase vapor) em tamanhos de cerca de 0,5 metro, mas têm sido reportados espelhos de SiC de 4 metros na China.

3.6 CERÂMICAS NUCLEARES

Um reator nuclear de fissão consiste de um *combustível* capaz de ser fissionável, ou seja, ocorre a quebra do núcleo em dois núcleos menores pelo bombardeamento de partículas como nêutrons, *moderadores* que controlam a taxa de fissão através da absorção de nêutrons e *refletores* que minimizam o escape de nêutrons para fora do reator. Bons materiais moderadores produzem bons refletores. A blindagem do reator previne o escape dos nêutrons para o meio ambiente, assim como a contaminação por raios gama

produzidos durante o processo de fissão. A blindagem contra nêutrons requer materiais moderadores leves, de baixo peso atômico, como o carbono, enquanto a blindagem contra raios gama requer materiais pesados, de alto peso atômico, como o chumbo. As várias exigências de blindagem podem ser encontradas utilizando-se de camadas externas, normalmente dentro de uma estrutura maciça de concreto. A Tabela 3.5 ilustra alguns materiais cerâmicos típicos e suas aplicações na área nuclear.

Um dos problemas críticos no desenvolvimento destes materiais cerâmicos é assegurar a resistência ao dano causado pelo meio radioativo. Quando nêutrons colidem com átomos, eles podem deslocar os átomos, causando fragilização do material. Assim, materiais formulados para esse emprego têm de resistir, por longo tempo e em elevadas temperaturas, a esse tipo de degradação.

Tabela 3.5 – Materiais cerâmicos de uso nuclear

Material	Combustível	Recobrimento do Combustível	Moderador	Refletor	Blindagem
$\text{UO}_2, \text{PuO}_2$	X				
SiC		X	X	X	X
B_4C		X	X	X	X
Al_2O_3					X
C			X	X	X

3.7 CERÂMICAS BIOLÓGICAS

As cerâmicas biológicas podem ser utilizadas como materiais de implantes, suporte de crescimento tecidual, ou mesmo para produção de fármacos e outros componentes a partir de bactérias,

fungos ou outros agente biológicos. Aqui, nos restringiremos a materiais em contato com meio biológico, as chamadas Biocerâmicas, uma classe dos biomateriais. Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são toleradas de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo (Mirtchi *et al.*, 1989), ou ainda como um material não viável utilizado em um dispositivo médico, com intenção de interagir com sistemas biológicos (Williams, 1987).

Os principais avanços no campo dos biomateriais têm ocorrido principalmente devido ao aumento do número de pacientes, em função do aumento da população e da expectativa de vida. O aumento da expectativa de vida aumenta o número de pacientes nos hospitais, por causa principalmente da ocorrência de osteoporose e de acidentes nos meios de transporte. No mundo todo, mais de 200 milhões de pessoas sofrem de osteoporose. Essa doença atinge no Brasil cerca de 10 milhões de pessoas, sendo que 21% das mulheres têm forte propensão ou sofrem da enfermidade, número igual ao obtido nos Estados Unidos e na Europa. Além disso, o aumento do número de pacientes nos hospitais está diretamente correlacionado ao aumento do número de veículos de transporte, gerando aumento no número de acidentes com lesões graves. Também o desenvolvimento das técnicas cirúrgicas tem aumentado a demanda por próteses, implantes e equipamentos médicos.

Os materiais cerâmicos foram utilizados pela primeira vez como biomateriais na década de 1970. Inicialmente a atenção era voltada para o desenvolvimento de materiais cerâmicos que provocassem uma mínima ou nenhuma reação do tecido, características típicas destes materiais em meios agressivos. Porém com o decorrer do tempo e o aumento do conhecimento na área dos materiais cerâmicos gerou proposta conceitualmente oposta: as biocerâmicas

deveriam provocar reações de formação de tecido e, se possível, com a formação de uma ligação íntima entre a cerâmica e os tecidos.

Alumina (Al_2O_3) densa e policristalina é utilizada principalmente como ponto de apoio de carga em próteses de quadril e implantes dentais (implantes intraósseos para fixação de dentes artificiais), em função da combinação da combinação da resistência à corrosão, boa biocompatibilidade (bioinerte), alta resistência a abrasão e alta resistência mecânica à compressão. As propriedades da alumina policristalina para implantes são normalizadas pela ISO (International Standards Organization) (ISO 6474), sendo resumidas em:

Tabela 3.6 – Características normalizadas da alumina para implante

% de Al_2O_3	$\geq 99,50$
% $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$	$<0,1$
Densidade (g/cm^3)	$\geq 3,90$
Tamanho médio de grão (mm)	< 7
Dureza Vickers (HV)	> 2000
Módulo de Ruptura a Flexão (MPa)	> 400

A **Zircônia** (ZrO_2) é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos, como a alumina, com a vantagem de possuir ainda uma maior tenacidade à fratura, maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Os tipos utilizados de zircônia para implantes são dois: zircônia tetragonal estabilizada com ítria (TZP) e zircônia parcialmente estabilizada com magnésia (Mg-PSZ).

Esse material seria um candidato natural a substituir a alumina em aplicações em que o material seja submetido a cargas e abrasão, como seria o caso das esferas e acetábulo dos implantes de quadril. Entretanto, a zircônia ainda é um material sujeito a controvérsias sobre sua utilização. Tais controvérsias dizem respeito a

três aspectos: 1) possível redução da resistência do material quando submetido a meios fisiológicos; 2) desgaste mais acentuado quando em meio fisiológico e 3) elementos radioativos presentes no material.

A zircônia tipicamente apresenta elementos radioativos como contaminantes, tais quais urânio e tório, elementos estes com alta meia-vida e difíceis de serem separados da zircônia. Apesar dos níveis de radiação serem baixos, existem preocupações quanto aos seus efeitos de longo prazo, havendo a necessidade de estudos mais profundos e de longo prazo. De qualquer forma, já existem produtores de zircônia praticamente isentas de elementos radioativos.

Hidroxiapatita é um fosfato de cálcio hidratado, componente majoritário (cerca de 95%) da fase mineral dos ossos e dentes humanos. A fórmula química da Hidroxiapatita é representada por: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

A hidroxiapatita é o material utilizado pelos vertebrados para compor o esqueleto devido à sua capacidade de atuar como reserva de cálcio e fósforo. Além disso, a hidroxiapatita biológica é ainda composta por íons em concentrações diversas, tais como: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , etc., permitindo o controle desses importantes íons nos líquidos corporais por meio da sua liberação ou armazenamento.

Devido à similaridade química da hidroxiapatita com a fase mineral dos tecidos ósseos, a hidroxiapatita é um dos materiais mais biocompatíveis conhecidos, favorecendo o crescimento ósseo para os locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações de natureza química entre a hidroxiapatita e o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas, sendo que as células não distinguem entre a hidroxiapatita e a superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo com que moléculas de água, além de proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície induzindo, assim, a regeneração tecidual.

As principais aplicações da hidroxiapatita são: reparo de defeitos ósseos em aplicações odontológicas e ortopédicas; aumento de rebordo alveolar; coadjuvante na colocação de implantes metálicos; regeneração guiada de tecidos ósseos; reconstrução buco-maxilo-facial; equipamentos percutâneos; reparo e substituição de paredes orbitais; substituição do globo-ocular; recobrimento de implantes metálicos.

Biovidro (Bioglass), desenvolvido em 1971 por Larry Hench, Universidade da Flórida – Gainesville, é o nome dado a uma série de composições de vidros baseados no sistema SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5 (vide Tabela 3.7) e que permitem a ligação do tecido ósseo a esses materiais, através da deposição de uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) biológica, que possibilita a ligação interfacial. A ligação resultante é extremamente resistente, equivalendo ou superando a resistência mecânica do material de implante ou do tecido ligado ao implante.

Tabela 3.7 – Composição química de Biovidros (% em mol) (Hench & Wilson, 1993)

Componente	45S5	45S5.4F	#1(S63.5P6)	60SF	49S(gg)	86S(gg)
SiO_2	46,1	46,1	65,7	60,1	50	90
Na_2O	24,4	24,4	15	17,7	0	0
CaO	26,9	16,2	15,5	11,76	46	6
CaF_2	0	10,8	0	7,84	0	0
P_2O_5	2,6	2,6	2,6	2,6	4	4
B_2O_3	0	0	0,4	-	-	-
Al_2O_3	0	0	0,6	-	-	-

Vidro pode ser convertido em um compósito vidro-cristal por meio de tratamentos térmicos, podendo conter vários tipos de fases cristalinas e tamanho de grão controlados. A **vitrocerâmica** resultante pode ter propriedades superiores ao vidro original e às

cerâmicas sinterizadas, em função deste controle microestrutural. Foi pensando neste fato que E. Pfeil e H. Brömer, utilizando as informações publicadas por Hench e colaboradores em 1971 a respeito do desenvolvimento dos vidros bioativos e sua interação com os tecidos corpóreos, desenvolveram novas composições de vidros e vitrocerâmicas. Eles deram o nome Ceravital para designar um número de diferentes composições de vidros e vitrocerâmicas. Algumas composições de vitrocerâmicas são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Composição química de vitrocerâmicas Ceravital® (% em massa) (Hench & Wilson, 1993)

Componente	KGS	KGy213	KG Cera	Mina 13
SiO ₂	46	38	46,2	46
Na ₂ O	5	4	4,8	0
CaO	33	33	20,2	33
Ca(PO ₃) ₂	16	13,5	25,5	16
MgO	-	-	2,9	5
K ₂ O	-	-	0,4	-
Ta ₂ O ₃ /TiO ₂	-	6,5	-	-
Al ₂ O ₃	-	7	-	-

O termo “**cimento de fosfato de cálcio**” foi introduzido por Gruninger e colaboradores em 1984, após conceito primeiro publicado por LeGeros, 1982. Segundo eles, um cimento deste tipo pode ser preparado misturando um sal de fosfato de cálcio com água, ou com uma solução aquosa, para que se forme uma pasta que possa reagir a temperatura ambiente ou corporal, dando lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio, ocorrendo a pega pelo intercruzamento dos cristais deste precipitado. Este processo de endurecimento é similar ao processo de endurecimento do cimento Portland, utilizado em construção civil.

Os cimentos de fosfato de cálcio são constituídos por um componente ácido e outro básico os quais, quando se misturam com água, reagem para formar um ou vários produtos, mais comumente a hidroxiapatita (Figura 3.10), com uma acidez intermediária a dos produtos de partida.

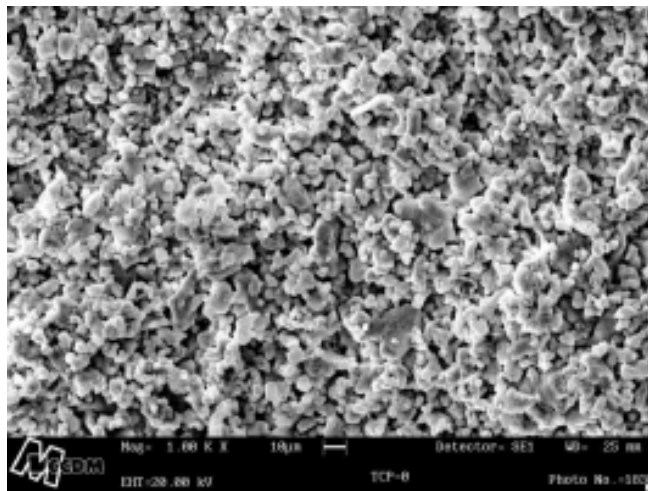
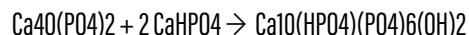
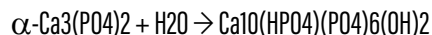


Figura 3.9 – Microestrutura de cimento de fosfato de cálcio de pega hidráulica, baseados em α -fosfato tricálcico, sendo observada a presença de hidroxiapatita precipitada em formato esferoidal

Estes cimentos reúnem uma série de vantagens que permitem seu uso como preenchimento e substituto de partes danificadas do sistema ósseo, dentro das quais estão:

- Não ser necessário dar forma ao preenchimento;
- Mínima cavidade do preenchimento;
- A preparação é realizada durante o ato cirúrgico;
- Existe um ótimo contato entre osso e implante;
- Biocompatibilidade e bioatividade.

A principal desvantagem dos cimentos de fosfato de cálcio conhecidos é sua baixa resistência mecânica, que no melhor dos casos consegue igualar-se ao do osso trabecular, ou um quinto do osso cortical. Os sistemas de cimentos de fosfato de cálcio mais promissores, em virtude de apresentarem valores mais elevados de resistência mecânica, são os baseados no TTCP (fosfato tetracálcico - $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) e o α -TCP (alfa fosfato tricálcico - $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).



As aplicações dos cimentos de fosfato de cálcio ainda não são bem estabelecidas, em função de não existirem ainda produtos comerciais com tempo de utilização que permita a sua avaliação. Entretanto, é previsível a sua utilização em odontologia, cirurgia bucomaxilofacial e ortopedia como substituinte da hidroxiapatita em pó ou granulada, em função de sua característica de pega que torna desnecessária a utilização de barreiras para impedir a migração do material. Outra aplicação prevista para estes materiais é a substituição de cimentos ósseos baseados no polimetilmetacrilato (PMMA), utilizado principalmente para a fixação de próteses de quadril, em função de afrouxamentos das próteses.

Além disso, este tipo de material é utilizado na forma não polimérica, podendo causar necrose do tecido ósseo ao redor da região do implante durante o processo de polimerização devido à reação exotérmica que ocorre, além da resposta inflamatória, trazendo como resultado a formação de células gigantes e a encapsulação fibrosa do implante. Ainda existe a dificuldade de se alterar a forma do implante de metacrilato de metila uma vez que este já esteja polimerizado.

IV

LIGAÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS:

CRISTAIS IÔNICOS

4.1 MODELO ATÔMICO

Os sólidos são caracterizados por uma associação muito próxima dos átomos, em geral representados como esferas rígidas em contato uma com as outras e mantidas juntas por forças interatômicas. Nos líquidos, existe energia térmica suficiente para manter os átomos em movimento ao acaso e não existe ordem de longo alcance. Nos sólidos, as forças de atração das ligações interatômicas se sobrepõem aos efeitos térmicos de desagregação e, assim, um arranjo ordenado de átomos ocorre. Nos vidros, um arranjo desordenado persiste mesmo em baixas temperaturas, apesar de ser um sólido. O caso dos vidros será mais profundamente abordado em capítulo posterior.

Os estudos de estrutura cristalina consideram os cristais como tendo estruturas ideais ou arranjos periódicos ordenados e em perfeita ordem. No entanto, diversos tipos de defeitos podem ocorrer nas estruturas cristalinas ideais e são responsáveis por uma série de propriedades dos materiais, o que não será abordado neste momento.

Vamos inicialmente entender a estrutura atômica, utilizando o modelo de Bohr (figura 1). Na verdade, existem modelos muito mais completos e complexos para entender a estrutura atômica. Todavia, este modelo mais simples já é suficiente para explicar as propriedades dos materiais e será ele o abordado.

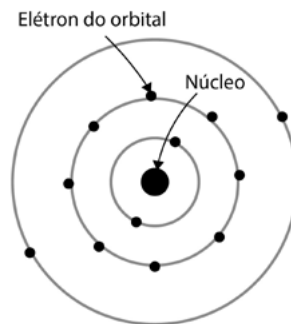


Figura 4.1 – Estrutura em camadas, ou modelo planetário, do átomo de Bohr

No modelo de Bohr, assume-se que os elétrons se movimentam ao redor do núcleo atômico em orbitais discretos, ou seja, específicos e definidos, e a posição de um determinado elétron é dado por seu orbital. A mecânica quântica determina ainda que as energias dos elétrons são quantizadas, isto é, os elétrons somente podem ter determinados valores de energia. Um elétron pode mudar de energia, mas somente pode passar para um nível de maior energia permitido (com absorção de energia) ou para um nível de menor energia (com emissão de energia), sendo assim associado com estados ou níveis de energia. Um quantum de energia (um fóton) é liberado quando o elétron sai de um nível de energia maior para outro de energia menor. A energia E do fóton pode ser calculada diretamente a partir do comprimento de onda λ do fóton:

$$E = hc/\lambda = hn$$

onde h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz. A frequência da radiação é c/λ ou ν .

Como os elétrons que envolvem o núcleo do átomo não possuem todos a mesma energia, eles são divididos em camadas com diferentes níveis de energia. O primeiro nível quântico, o de menor energia, conterá, no máximo, dois elétrons; o segundo, um máximo de 8; o terceiro, 18; e o quarto, 32. Dessa forma, o número máximo de elétrons num dado nível é $2n^2$, onde n é o número quântico principal do nível.

Além do número quântico principal, os elétrons são caracterizados por números quânticos secundários:

l : medida da excentricidade da órbita (podem ser s, p, d ou f);

m : medida da orientação da elipse;

s : corresponde à direção do spin do elétron.

As configurações eletrônicas são caracterizadas pelo número quântico principal (1, 2, 3 ...) e os números quânticos orbitais (s, p, d, f)

junto com o número de elétrons que pode ser acomodado em cada nível de energia, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli:

2 elétrons no orbital s;

6 elétrons no orbital p;

10 elétrons no orbital d;

14 elétrons no orbital f.

Os elétrons vão sendo distribuído nas diferentes camadas eletrônicas do átomo, de forma a preencher os orbitais, dos menos energéticos para os mais energéticos. Vale ressaltar que o nível energético dos orbitais não segue necessariamente a ordem s, p, d, f, como no caso do átomo de hidrogênio (figura 4.2).

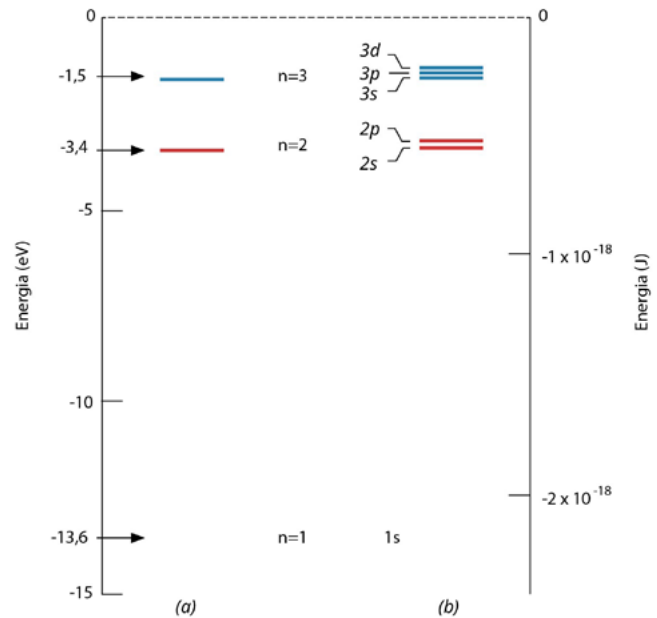


Figura 4.2 - Distribuição dos orbitais, tomando como modelo o átomo de hidrogênio de Bohr (adaptado de Callister, 2006)

O modelo de Bohr é apenas uma simplificação de como os elétrons se distribuem ao redor do núcleo, mas muito útil para o estudo de materiais, pois permite uma boa visualização do comportamento dos átomos e do comportamento dos materiais. Nesse modelo, os elétrons estão em um determinado orbital fixo, com uma determinada energia. Na verdade, os elétrons estão neste orbital, mas a energia e, portanto, a posição no orbital não é totalmente constante, podendo variar segundo uma distribuição de probabilidade. Esse enfoque de posição como tendo uma distribuição de probabilidade é tema de mecânica ondulatória, e não será abordada.

Os elétrons dos orbitais externos definem o tipo de ligação interatômica entre os átomos, e esta ligação é que define as propriedades dos materiais. Quais propriedades? Todas! Seja a resistência mecânica, seja o comportamento fisiológico de um material implantado. A compreensão da ligação entre os átomos permite o entendimento de todas as propriedades dos materiais, quer sejam metais, cerâmicos ou polímeros.

4.2 LIGAÇÕES IÔNICAS

As ligações iônicas ocorrem entre átomos com grande diferença de eletronegatividade: átomos com orbitais externos com poucos elétrons perdem esses elétrons mais facilmente para átomos com orbitais externos quase completos, com maior afinidade por elétrons, mais eletronegativos, produzindo espécies com configurações eletrônicas mais estáveis (orbitais externos, s, p, d, f, totalmente preenchidos). Com isso, formam-se íons carregados positivamente (grupo I ao V da tabela periódica), que perdem elétrons com facilidade, ou eletropositivos, e íons carregados negativamente (grupo VI ao VII), ou eletronegativos.

Quando íons positivos e negativos se aproximam, existe entre eles uma força de atração dada por:

$$F = K(Q_1 \cdot Z_1 \cdot Q_2 \cdot Z_2) / R^2$$

onde **F** é a força de atração, **K** é igual a $9 \cdot 10^9 \text{ V.m/C}$; **Q₁** e **Q₂** são as cargas elétricas dos átomos e tem o valor de $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; **Z₁** e **Z₂** as valências dos átomos, e **R** é a distância entre os átomos.

Para exemplificar, no caso do NaCl, molécula iônica, a força de atração será calculada por:

$$F = \frac{(9 \cdot 10^9 \text{ V.m/C}) \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (1) \cdot (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (1)}{(0,278 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 2,98 \cdot 10^{-9} \text{ V.C/m} = 2,98 \cdot 10^{-9} \text{ J/m} = 2,98 \cdot 10^{-9} \text{ N}$$

onde o valor da distância *a* é dada por: $R = R_{\text{Na}^+} + R_{\text{Cl}^-} = 0,098 \text{ nm} + 0,181 \text{ nm} = 0,278 \text{ nm}$.

Quando íons positivos e negativos se aproximam, existe entre eles uma energia de atração Coulombiana, que é a integral da força com relação à distância, dada por $E = (Z_1 Q_1)(Z_2 Q_2) / 4\pi\epsilon_0 R$, onde **Z₁** e **Z₂** são as valências dos dois tipos de átomos, **Q₁** e **Q₂** são iguais e é igual à carga de um elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo e **R** a distância. A molécula torna-se mais estável quando os íons se aproximam. No entanto, esta não é a única força a atuar, já que, com a proximidade dos átomos, as nuvens eletrônicas dos íons interagem e surgem forças repulsivas. A energia de repulsão varia com a distância através da relação empírica $E = B/R^n$, onde **B** e **n** são constantes para um determinado sistema e **n** vale aproximadamente 8. Em pequenas distâncias, as forças repulsivas predominam. A energia total é dada pela soma de atração e repulsão:

$$E = - (Z_1 e)(Z_2 e) / 4\pi\epsilon_0 R + B/R^n$$

O resultado gráfico da expressão é dado na Figura 4.3.

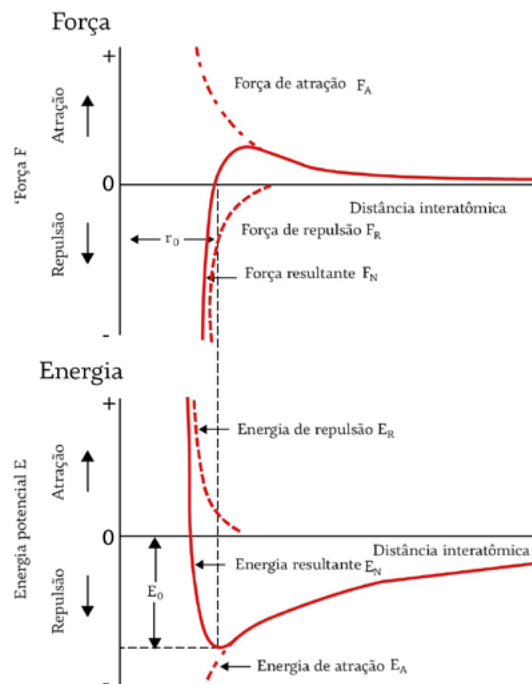


Figura 4.3 – Força e Energia totais resultantes da interação entre íons, em função da distância entre os núcleos (Adaptado de Callister, 2006)

Os formatos das curvas resultantes de força entre átomos ou de energia entre átomos serão similares para todos os tipos de ligações, iônicas, metálicas ou covalentes, e podem explicar uma série de propriedades que veremos posteriormente, como o módulo elástico, ponto de fusão e expansão térmica. Além disso, o formato da curva de força nos permitirá calcular a resistência mecânica teórica dos materiais cerâmicos e comparar com os valores reais.

Uma das características mais importante das ligações iônicas é que são ligações não direcionais, ou seja, íons carregados positivamente atraem íons negativos com força igual em todas as direções, permitindo certa mobilidade dos átomos. Esta mobilidade não é total devido à presença de cargas negativas e positivas, que podem dificultar o movimento dos átomos carregados eletricamente. A mobilidade

dos átomos é condição imprescindível para que o material possa se deformar quando solicitado por tensões mecânicas.

Em função do tipo de ligação, as propriedades típicas de sólidos iônicos podem ser resumidas em:

- Alta temperatura de fusão (ligação forte 600 – 1550 kJ/Mol);
- Alta Dureza (ligação forte, podendo em alguns casos ocorrer plasticidade em virtude da pequena deformação plástica de compostos iônicos devido à sua ligação não direcional, mas que é reduzida pelas cargas elétricas de seus íons);
- Isolantes elétricos e térmicos (ausência de elétrons livres), mas podem conduzir eletricidade se seus compostos forem ionizados;
- Densidade média (devido à ausência de direcionalidade das ligações, os átomos podem se empacotar o mais densamente possível. Em virtude desse empacotamento, apresentam muitos vizinhos, ou seja, têm um alto número de coordenação. No entanto, devido à reduzida massa atômica dos seus átomos, a densidade se reduz);
- Podem absorver a radiação visível, comportando-se como um sólido opaco, mas tipicamente permitem a transmissão da radiação visível, comportando-se como um sólido transparente, em virtude da ausência de elétrons livres;
- Baixo coeficiente de expansão térmica em virtude da elevada energia de ligação.

4.3 LIGAÇÕES COVALENTES

Ligação covalente ocorre entre átomos com pequenas diferenças de eletronegatividade de modo que, contrariamente às ligações iônicas, os elétrons de valência são compartilhados entre dois átomos

adjacentes, com um par de elétrons formando uma ligação estável. As ligações covalentes são direcionais, com a direção determinada pela direção do orbital externo que participa da ligação, e impedem a movimentação dos átomos. Ou seja, materiais que possuem ligações fortemente covalentes não possuem mecanismos de deformação, em virtude do impedimento do movimento dos átomos, que para se movimentarem teriam de romper a ligação interatômica.

Em função do tipo de ligação, as propriedades típicas de sólidos covalentes podem ser resumidas em:

- Alta temperatura de fusão (ligação forte 550 – 1250 kJ/Mol);
- Alta Dureza (ligação forte e sem mecanismo para permitir deformação plástica);
- Isolantes elétricos e térmicos (ausência de elétrons livres);
- Densidade baixa (devido direcionalidade das ligações, os átomos não podem se empacotar o mais densamente possível. Apresentam um número de coordenação menor do que os sólidos iônicos e metálicos);
- Podem absorver a radiação visível, comportando-se como um sólido opaco, ou transmitir a radiação, comportando-se como um sólido transparente, em virtude da inexistência de elétrons livres;
- Baixo coeficiente de expansão térmica, devido à ligação forte.

4.4 LIGAÇÕES METÁLICAS

A ligação metálica ocorre entre átomos que compartilham elétrons, formando uma “nuvem” de elétrons, que mantém a ligação entre os átomos. Esse tipo de ligação é não-direcional, o que explica a plasticidade, capacidade de se deformar sob tensão, dos materiais metálicos. Esse tipo de ligação tipicamente possui um valor de energia de ligação inferior às ligações iônicas e covalentes.

Em função do tipo de ligação, as propriedades típicas de sólidos metálicos podem ser resumidas em:

- Menores temperaturas de fusão (ligação mais fraca 70 – 850 kJ/Mol);
- Dureza reduzida (ligação não tão forte e possui mecanismos de deformação plástica em virtude da não direcionalidade da ligação);
- Condutores elétricos e térmicos (presença de elétrons livres);
- Densidade alta (devido direcionalidade das ligações, os átomos podem se empacotar o mais densamente possível. Apresentam um número de coordenação elevado);
- Absorvem a radiação visível, comportando-se como um sólido opaco, em virtude da existência de elétrons livres;
- Coeficiente de expansão térmica mais elevado, devido à ligação não tão forte.

4.5 LIGAÇÕES MISTAS: IÔNICO-COVALENTE

Como o tipo de ligação entre os átomos é determinado pela eletronegatividade entre estes e não temos um valor limite para classificar as ligações como iônicas ou covalentes, somente valores arbitrários, fica claro que teremos uma mistura destas ligações nos compostos, com um determinado caráter predominando em relação a outro.

Para o cálculo do caráter iônico de ligações mistas, com caráter tanto covalente quanto iônico, podemos utilizar a fórmula:

$$\text{Caráter Iônico (\%)} = (1 - \exp^{(-0,25)(X_A - X_B)^2}) \cdot 100$$

onde:

XA e XB são as eletronegatividades dos átomos A e B num composto AB.

Essa mistura de caráter de ligação afeta diretamente as propriedades dos materiais, como pode ser observado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Ponto de fusão de compostos cerâmicos em função de seu caráter iônico

Cerâmica	Fusão (°C)	% Covalente	% Iônica
MgO	2798°C	27%	73%
Al2O3	2050°C	37%	63%
SiO2	1715°C	49%	51%
Si3N4	1900°C	70%	30%
SiC	2500°C	89%	11%

O que se observa é um aumento da temperatura de fusão e, portanto, da energia da ligação, para ligações mais iônicas ou mais covalentes, diminuindo o ponto de fusão para compostos que possuam uma mistura do caráter de ligação.

4.6 LIGAÇÕES ATÔMICAS EM SÓLIDOS

As forças entre átomos em sólidos são similares às discutidas anteriormente, com complexidade adicional devido à presença, em torno de cada átomo, de outros átomos ao redor. Esses minimizam forças eletrostáticas repulsivas e permitem aos sólidos ter ligações energeticamente favoráveis em determinados ângulos e distâncias. A presença de outros átomos próximos auxilia no abaixamento da energia desse, favorecendo a formação da fase sólida. Ou seja, uma molécula sozinha diminui sua energia quando seus átomos se ligam. Várias moléculas próximas entre si diminuem ainda mais a energia do sistema, favorecendo o arranjo.

As diferentes classes de materiais podem ser claramente distinguidas pelo caráter das ligações atômicas predominantes. A diferença entre os tipos de ligações são as responsáveis pelas diferentes propriedades dos materiais.

4.7 CRISTAIS IÔNICOS

O empacotamento atômico, para todos os materiais, é determinado pela direcionalidade da ligação química e, na ausência desta, em compostos com ligações não-direcionais, pela razão de raios dos átomos. Assim, para cristais iônicos, o empacotamento dos átomos será dado, basicamente, pela relação entre os raios iônicos, já que se trata de uma ligação não-direcional. O número de átomos ou íons que se pode colocar em torno de um átomo central, ou seja, o número de átomos vizinhos, é denominado número de coordenação. A Tabela 4.2 mostra a relação de números de coordenação e os poliedros de coordenação em função da relação entre raios dos cátions e dos ânions, obtidos por cálculos geométricos, que serão descritos a seguir.






Número de co- ordenação	Relação de raios cá- tion/ânion	Geometriz de co- ordenação
2	<0.155	
3	0.115-0.225	
4	0.225-0.414	
6	0.414-0.732	
8	0.732-1.0	

Figura 4.4 – Números de coordenação em cristais iônicos (Adaptado de Callister, 2006)

Vamos mostrar como é calculada a faixa de valores da relação cátion-ânion para um determinado número de coordenação:

Para coordenação 3:

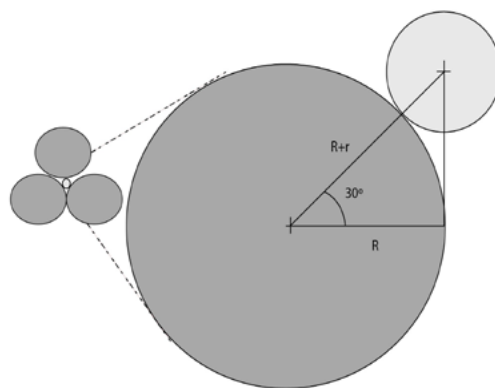


Figura 4.5 – Desenho geométrico para determinação da razão de raios para coordenação 3

No caso de coordenação 3, teremos um átomo central (menor) coordenado por 3 átomos vizinhos (maiores). Para maior clareza, a figura da esquerda foi expandida para mostrarmos os valores a serem utilizados nos cálculos: o triângulo formado no centro do átomo vizinho ao átomo central, formando um ângulo de 30° , já que o centro dos átomos vizinhos forma um triângulo isósceles, com ângulo de 60° em cada vértice. A reta que liga o centro do átomo vizinho ao centro do átomo central corta o vértice do triângulo isósceles ao meio, ou seja, formando 30° . Sendo R o raio do átomo maior (átomo vizinho) e r o raio do átomo menor (átomo central), teremos:

$$\cos 30^\circ = R / (R + r) = 0,866$$

$$r/R = 0,155$$

Ou seja, abaixo da razão de raios 0,155 teremos coordenação 2, pois não conseguiremos tocar os 3 átomos ao mesmo tempo para valores menores de raio de átomo central, e para valor igual ou acima deste, coordenação 3.

Para coordenação 4:

A coordenação 4 é o caso mais complexo para se determinar a razão de raios e é feita em etapas. A primeira é determinando o valor do comprimento da reta que corta o tetraedro (coordenação 4) ao meio, como mostrado na figura 4.5.

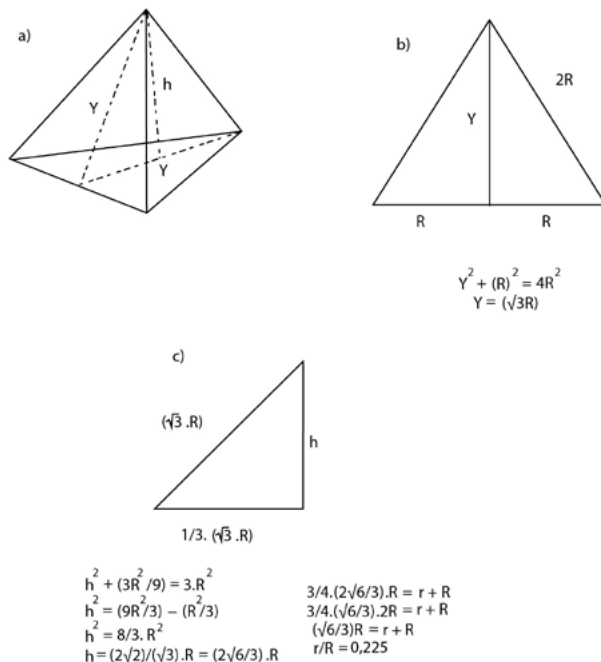


Figura 4.6 – Desenhos geométricos para determinação da razão de raios para coordenação 4

No desenho "a" da figura 4.6, é mostrado o tetraedro formado pelos átomos vizinhos e central para coordenação 4. O átomo central se situa no centro geométrico da figura, que é em 3/4 da altura (h) do tetraedro. Para calcularmos a altura h em função dos raios dos íons, temos de determinar o comprimento Y, que corta a face do tetraedro ao meio e forma um triângulo retângulo com a altura h (figura 4.5.a).

Para melhor visualização, a face do tetraedro é mostrada na representação "b" da figura 4.6, em que os lados formam um triângulo

isósceles de lado $2R$. A partir daí, utilizamos o Teorema de Pitágoras e teremos que o valor de Y é $\sqrt{3}R$.

Com o valor de Y obtido, partimos para calcular o valor de h , utilizando o triângulo retângulo formado com a altura h e Y . No caso, a posição em que a altura h encontra com Y é $1/3Y$. Utilizando novamente o Teorema de Pitágoras, descrito na figura 4.5.c, teremos que h vale $(2\sqrt{6}/3)R$.

Com o valor de h , sabemos que o átomo central está em $3/4h$. Portanto, $3/4h$ vai ser igual à soma do raio do átomo central mais o raio do átomo vizinho. Calculando e isolando a razão de raios, teremos que $r/R = 0,225$.

Ou seja, abaixo da razão de raios $0,225$, teremos coordenação 3, pois não conseguiremos tocar os 4 átomos ao mesmo tempo para valores menores de raio de átomo central e, para valor igual ou acima deste, coordenação 4.

Para coordenação 6:

A relação de raios para coordenação 6, com átomo circundado por 6 vizinhos formando um octaedro regular, é calculado a partir somente dos 4 átomos do plano central do octaedro, o que facilita o cálculo:

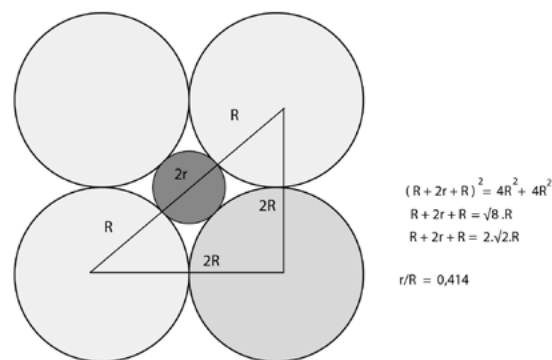


Figura 4.7 – Desenho geométrico para determinação da razão de raios para coordenação 6

Tomando a diagonal do triângulo formado pelos átomos central e vizinhos e aplicando novamente o Teorema de Pitágoras, determinamos a relação de raios r/R como sendo 0,414.

Ou seja, abaixo da razão de raios 0,414, teremos coordenação 4, pois não conseguiremos tocar os 6 átomos ao mesmo tempo para valores menores de raio de átomo central e, para valor igual e acima deste, coordenação 6.

Para coordenação 8:

No caso de coordenação 8, o poliedro formado é um cubo, mostrado na figura 4.8.

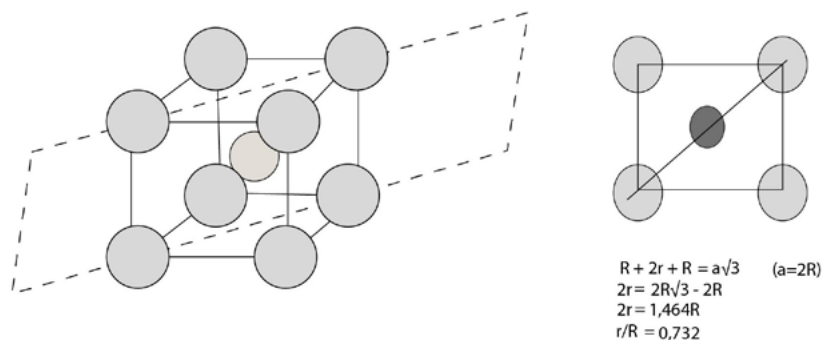


Figura 4.8 - Desenho geométrico expandido e sem escala para determinação da razão de raios para coordenação 8

Note que os desenhos da figura 4.8 estão expandidos para melhor visualização dos valores. No caso real, os átomos se tocam e isso é levado em consideração nos cálculos. Tomando-se a diagonal do cubo, teremos um quadrado formado pelos átomos vizinhos (figura 4.8) e o átomo central no centro do quadrado. A diagonal do quadrado mede $a\sqrt{3}$, onde a é a medida de dois raios do átomo vizinho ($2R$). Somando os valores de raios vizinhos e central e igualando a $2R\sqrt{3}$, calculamos o valor da razão de raios igual a 0,732.

Ou seja, abaixo da razão de raios 0,732, teremos coordenação 6, pois não conseguiremos tocar os 8 átomos ao mesmo tempo para

valores menores de raio de átomo central e, para valor igual e acima deste, coordenação 8.

Para coordenação 12:

A coordenação 12 é o caso mais simples para cálculos. Trata-se de uma estrutura de prisma hexagonal, com 6 átomos acima e 6 átomos abaixo do átomo central, como mostrado na figura 4.9 para apenas uma camada de 6 átomos tocando o átomo central.

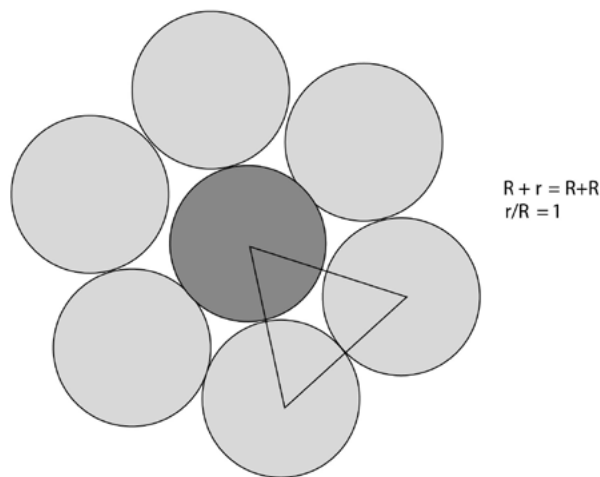


Figura 4.9 – Desenho geométrico para determinação da razão de raios para coordenação 12

No caso, teremos a formação de um triângulo isósceles, com os 3 lados iguais. Desta forma, um dos lados do triângulo ($R+r$) é igual ao átomo da base ($R+R$), o que permite calcular a razão de raios como sendo 1.

Ou seja, abaixo da razão de raios 1,0, teremos coordenação 8, pois não conseguiremos tocar os 12 átomos ao mesmo tempo para valores menores de raio de átomo central e, para valor igual e acima deste, coordenação 12.

4.8 CRISTAIS COVALENTES

Nestes cristais, um par de elétrons é concentrado no espaço entre os átomos. Os cristais covalentes são formados quando uma estrutura repetitiva pode ser montada consistentemente com a forte natureza direcional das ligações covalentes, como, por exemplo, no SiC e no C, ou seja, a estrutura dependerá fortemente da direcionalidade da ligação, determinando seu empacotamento de átomos.

4.9 ESTRUTURA DOS ÓXIDOS

A maioria dos compostos cerâmicos cristalizam em estruturas baseadas em empacotamentos densos de ao menos um dos seus elementos, já que o tipo de ligação predominante (iônica) é não-direcional. Das duas estruturas compactas, que possuem fator de empacotamento 0,74, ou seja, 74% do volume é ocupado e 25% não ocupado, cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HC), muitos cristais iônicos podem ser derivados pela colocação de átomos nos interstícios, que são vazios nas estruturas entre átomos. Geralmente o maior dos íons (usualmente o ânion) forma a estrutura compacta com o íon menor ocupando os interstícios. O ânion (de carga negativa) costuma ser maior, pois o acréscimo de um elétron na eletrosfera faz com que o raio do elemento, agora ionizado, aumente de tamanho. Já para o cátion (de carga positiva), o contrário ocorre: a retirada de um elétron da eletrosfera aumenta a interação desta com o núcleo, reduzindo o raio do elemento ionizado.

Tipicamente, tomaremos, como ânion, o oxigênio, uma vez que grande parte das cerâmicas são óxidos, mas esses ânions podem ser outros elementos. Para o caso de cátions de alto número atômico, como, por exemplo, o Zr, os cátions podem ser maiores do que o oxigênio e a estrutura pode ser melhor entendida como uma estrutura de cátions, com o oxigênio ocupando os interstícios.

Nos empacotamentos CFC e HC, os interstícios são octaédricos ou tetraédricos, com os números de coordenação para os cátions sendo, portanto, 6 e 4.

Dessa forma, a maioria das estruturas podem ser descritas pelo tipo de empacotamento dos ânions (CFC ou HC), número de coordenação do cátion (metal) e do ânion (oxigênio), e posições ocupadas pelos cátions (tetraedrais e/ou octaedrais).

A cada tipo de estrutura, geralmente é dado o nome de um composto conhecido que apresenta tal configuração e que foi extensivamente estudado. A Tabela 4.2 apresenta a descrição de alguns tipos de estruturas. Então, podemos notar que praticamente todas as estruturas apresentadas são CFC e HC, o que reduz e simplifica muito o estudo destas estruturas.

Tabela 4.2 – Estruturas iônicas simples agrupadas de acordo com o empacotamento de ânions e nome do composto que denomina a estrutura (composto mais conhecido)

Empacotamento (ânions)	Coordenação e Composto	Posição cátion	Estrutura	Materiais (ex.)
CFC	6:6 (MO)	Octaédricos	Sal de Rocha	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, BaO, MnO, NiO, BaO
CFC	4:8 (M ₂ O)	Tetraédricos	Antifluorita	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, sulfetos
CFC distorcido	6:3 (MO ₂)	1/2 Octaédricos	Rutilo	TiO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , NbO ₂ , MnO ₂
CFC	4:6:4 (AB ₂ O ₄)	1/8 Tetraédricos (A) 1/2 Octaédricos (B)	Espinélio	MgAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄
HC	6:4 (M ₂ O ₃)	2/3 Octaédricos	Córrindon	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
CS	8:4 (MO ₂)	1/2 Cúbicos	Fluorita	CaF ₂ , ZrO ₂ , UO ₂ , PuO ₂ , ThO ₂
HC	6:4:4 (AB ₂ O ₄)	1/2 Octaédricos (A) 1/8 Tetraédricos (B)	Olivina	MgSiO ₄ , FeSiO ₄

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8826:2014**. Materiais refratários – Terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 13006:2020**. Placas cerâmicas - Definições, classificação, características. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products**. [S. l.]: ASTM International, 2021.

BUSTAMANTE, Gladstone Motta; BRESSIANI, José Carlos. **A indústria cerâmica brasileira**, v. 5, n. 3, p. 31-35, maio/jun. 2000.

CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering. An Introduction**. Hoboken: Wiley, 2013.

CERÂMICA PORTO FERREIRA LTDA. Corpo Técnico. Análise Crítica das Novas Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos: Capítulo Segundo: **O Fundamental das Normas ISO/NBR** sobre Placas Cerâmicas para Revestimento (ISO 13006, ISO 10545, NBR 13816 – NBR 13817).

CHIANG, Y-M, BIRNIE III, D., KINGERY, W.D. **Physical Ceramics**: Principles for Ceramic Science and Engineering. John Wiley & Sons, Inc., 1997.

CORPO TÉCNICO DA CERÂMICA PORTO FERREIRA. Análise Crítica das Novas Normas Técnicas de Revestimentos Cerâmicos: Parte I. Cerâmica Industrial, v. 5, n. 1, p. 31-35, jan./fev. 2000.

EGEROS, R.Z.; CHOAYEB, A.; SHULMAN, A. Apatitic calcium phosphates: possible restorative materials, **Journal of Dental Research**, v. 61, (special issue), 1982.

GOODMAN, G. Electrical Conduction Anomaly in Samarium Doped Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 1, p. 48-54, 1963.

GRUNINGER, S.E; SIEW, C.; CHOW, L.C.; O'YOUNG, A.; TS'AO, N.K.; BROWN, W.E. Evaluation of the Compatibility of a New Calcium-Phosphate Setting Cement. **J. Dent. Res.**, v. 63, p. 200, 1984.

HENCH, L. L.; "Bioceramics". **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p. 1705-1728, 1998.

HENCH, L. L.; WEST, Jon K. **Principles of Electronic Ceramics**. Nova York: Wiley, 1990.

HENCH, L. L.; WILSON, J.. **An Introduction to Bioceramics**, vol.1. Singapura: Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.

HILL, P. C.; TULLER, H. L. Ceramic Sensors: Theory and Practice. In: KINGERY, W. D. (Org.). **Ceramic Materials for Electronics**. 2. ed. Nova York: Wiley, 1986. p. 265.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6474-2:2012**. Implants for surgery - Ceramic materials - Part 2. Genebra: ISO, 2012.

MINISTÉRIO DO COMÉRCIO INTERNACIONAL E INDÚSTRIA. Japão, 1983.

MIRTCHI, A.; LEMAITRE, J.; TERAQ, N., Calcium Phosphate Cements: Study of the β -Tricalcium Phosphate-Monocalcium Phosphate System. **Biomaterials**, v 10, p. 475-480, 1989.

MOTTA, José Francisco Marciano; ZANARDO, Antenor; e CABRAL JUNIOR, Marsis. As Matérias-Primas Cerâmicas. **Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos**. Revista Cerâmica Industrial, v. 6, n. 2, mar./abr., 2001.

MUSIKANT, S. **What every engineer should know about ceramics**. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 1991.

NEWMAN, R.E. Structure-property Relations in Electronic Ceramics. **Journal of Materials Education - Electronic Ceramics**, v. 807, 1984.

NORTON, Frederick Harwood. **Fine Ceramics: Technology and Applications**. Nova York: McGraw-Hill, 1978.

RADO, P. The strange case of hard porcelain, **Trans. J. Brit. Cer. Soc.**, v.70, p. 131-139, 1971.

SCHÜLLER, K.H. Porcelain, /n: SCHÜLLER, K.H. **Ceramics Monographs: A Handbook of Ceramics**, Freiburg im Breisgau: Verlag Schmidt GmbH, 1979.

SHACKELFORD, J. E. **Ciência dos materiais**. São Paulo: Prentice Hall, 2008.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. Londres: Pearson, 2015.

SHREVE, R. Norris; BRINK Jr, Joseph A. **Indústrias de processos químicos**. Editora Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1980.

TANNO, Luiz Carlos; CUCHIERATO, Gláucia; MOTTA, José Francisco Marciano; CABRAL JUNIOR, Marsis; SINTONI, Ayrton; MACHADO, Solange; YOLTA, Ryoiti. Perspectivas para a Indústria Cerâmica de Sanitários no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 4, p. 41-45, jul./ago. 2003.

TIEN, TY.; CARLSON, W.G. Influence of Oxygen Partial Pressure on Properties of Semiconducting Barium Titanate, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 1, p. 48, 1963.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984.

VERWEY, E.J.W.; HAAIJMAN, P.W.; ROMEIJN, P.C.; VAN OOSTERHOUT, G.W. Controlled Valency Semiconductors. **Philips Research Reports**, v. 5, p. 173-187, 1950.

WILLIAMS, D.F., Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, 1986. **Progress in Biomedical Engineering**, v. 4. Amsterdã: Elsevier, 1987.

WULFF, J. **Introduction to Materials Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

SOBRE O AUTOR E A AUTORA

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, com doutorado pela Universidade de Campinas – Unicamp. Professor Titular do Departamento de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, onde ministra ou ministrou disciplinas de Graduação e Pós-Graduação em Materiais Cerâmicos, Ciência dos Materiais e Materiais para Implantes (Biomateriais) para os cursos de Engenharia e Odontologia. Foi Chefe de Departamento e Coordenador de Curso de Engenharia de Materiais. Realizou 3 Pós-doutorados no Brasil e exterior e foi eleito Fellow da União Internacional de Sociedades de Biomateriais (IUBS BSE). Foi Presidente, além de diversos outros cargos, da Sociedade Latino Americana de Biomateriais e Órgãos Artificiais (SLABO). Possui centenas de trabalhos publicados internacionalmente e mais de uma dezena de patentes nacionais, além de ter orientado Doutores, Mestres e alunos de Iniciação Científica.

E-mail de contato: professor.luis.alberto.santos@gmail.com

ResearcherID: L-7916-2016

ORCID: 0000-0002-9099-9748

Vânia Caldas de Sousa

Engenheira de Materiais pela Universidade de Campina Grande (UFCG), com Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, sendo desenvolvido conjuntamente na Universidade de Aveiro em Portugal. Foi Professora na Universidade São Francisco-Itatiba-SP, onde ministrou disciplinas de Graduação e de Pós-graduação para os cursos de Engenharia Mecânica. Realizou 3 Pós-doutorados no Brasil e exterior, e atualmente é Professora Titular na Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Departamento de Materiais onde ministrou ou ministra disciplinas de Ciências dos Materiais, Cerâmicas Avançadas, Cerâmica Física, Materiais de Construção Mecânica II e Materiais e Processos I. Foi Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais. Publicou mais de 60 artigos em periódicos internacionais, mais de 90 trabalhos em anais de congressos nacionais e internacionais, 1 livro publicado e 6 capítulos de livros, além de ter orientado uma infinidade de alunos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado.

Volume



WWW.PIMENTACULTURAL.com

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Definições