

Volume

II

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Estrutura
e Processamento

Volume

II

Luis Alberto Loureiro dos Santos

Vânia Caldas de Sousa

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Estrutura
e Processamento

I São Paulo I 2024 I



DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

S237i

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

Coleção Introdução aos Materiais Cerâmicos. Volume 2

Livro em PDF

ISBN 978-85-7221-241-0

DOI 10.31560/pimentacultural/978-85-7221-241-0

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/>.](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	Patricia Bieging Raul Inácio Busarello
Editora executiva	Patricia 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	Acumin, Alternate Gothic, Elizeth
Revisão	Larissa Barbosa
Autores	Luís 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

Dorama 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

Fabrícia 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 México, 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

Elizabete 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 V

Processamento de Materiais Cerâmicos	11
5.1 Processamento de pós.....	12
5.2 Moagem.....	14
Moinho de Bolas	14
Moinho Vibratório.....	18
Moinho de Atrito	20
5.3 Granulação	21
5.4 Prensagem	31
Efeitos da parede do molde.....	35
Prensagem isostática.....	38
5.5 Colagem.....	41
5.6 Extrusão.....	45
5.7 Injeção.....	48

CAPÍTULO VI

Estruturas Cristalinas Cerâmicas.....	51
6.1 Sistemas Cristalinos.....	52
6.2 Estruturas CFC e HC	54
6.3 Localização e Densidade dos Sítios Intersticiais.....	58
6.4 Posição dos sítios intersticiais na célula unitária	60

6.5 Estabilidade das Estruturas Cristalinas Iônicas.....	64
6.6 Regras de Pauling.....	67
6.7 Regras de Pauling.....	68
Regra 1.....	68
Regra 2.....	69
Regra 3.....	69
Regra 4.....	70
Regra 5.....	70
6.8 Estruturas Cerâmicas Cristalinas.....	70
6.8.1 Estruturas CFC.....	71
Sal de Rocha.....	71
Antifluorita e Fluorita.....	73
Blenda de Zinco.....	75
Perovskita.....	77
Espinélio.....	78
6.8.2 Estruturas HC.....	79
Wurtzita.....	79
Coríndon.....	80
Ilmenita.....	82
Niobato de Lítio.....	84
Rutilo.....	85
6.3 Polimorfismo.....	86
Polimorfismo da Zircônia (ZrO_2).....	88
Polimorfismo da Sílica (SiO_2).....	90

CAPÍTULO VII

Estrutura Cristalina de Silicatos	92
7.1 Silicatos.....	93
7.2 Razão Oxigênio/Silício.....	93
7.3 Estruturas básicas de silicatos.....	94
7.3.1 Ortossilicatos – não compartilha oxigênios.....	95
7.3.2 Pirossilicatos – compartilha 1 oxigênio	96
7.3.3 Metassilicatos – compartilham 2 ou 3 oxigênios.....	97
7.3.4 Piroxênio – compartilham 2 e 3 oxigênios.....	98
7.3.5 Filossilicatos – compartilham 3 oxigênios.....	99
7.3.6 Tectossilicatos – compartilham 4 oxigênios.....	100
7.4 Argilominerais.....	101
7.5 Estrutura de Vidros	107
7.5.1 Redes Contínuas Aleatórias.....	110
7.5.2 Vidros de óxidos.....	110
Referências Bibliográficas.....	115
Sobre o autor e a autora.....	116



PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

5.1 PROCESSAMENTO DE PÓS

Neste capítulo iremos apresentar alguns aspectos do processamento cerâmico, suas principais etapas e como os principais produtos cerâmicos podem ser obtidos. Como visto no capítulo anterior, os materiais cerâmicos não possuem mecanismo de deformação plástica, ou possuem em quantidade reduzida, o que impede os materiais cerâmicos de serem conformados por deformação plástica, como tipicamente é utilizado para os materiais metálicos, por exemplo. Outro método para conformação poderia ser a fusão ou o amolecimento do material, como tipicamente utilizado para os polímeros. No entanto, a forte ligação química faz com que as temperaturas de processamento sejam extremamente elevadas, o que tipicamente inviabiliza esse processo para materiais cerâmicos cristalinos.

Como alternativa ao processamento de deformação ou fusão do material, os materiais cerâmicos são tipicamente processados pelo que denominamos de tecnologia de processamento de pós. O material cerâmico é obtido em formato de pó, quer seja por síntese química, quer seja pela moagem do material, e este pó é adicionado ou contém elementos plastificantes, que permitem a conformação do material. Resumidamente, o processamento de materiais cerâmicos pode ser descrito pelo fluxograma da Figura 5.1.

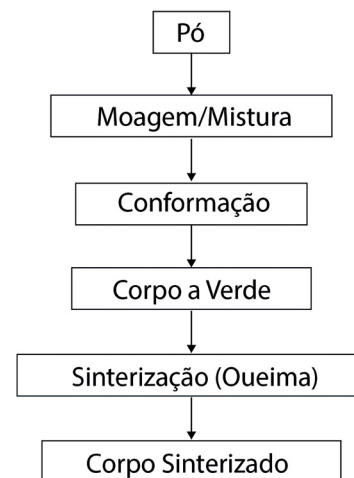


Figura 5.1 – Fluxograma resumido das etapas de processamento cerâmico

Usualmente o processamento de materiais cerâmicos parte de um **pó**, estando esse ou não aglomerado, como no caso das argilas, tendo uma determinada composição química e estrutura cristalina. Esse pó é então desaglomerado ou moído, ou mesmo somente homogeneizado, na etapa de **moagem/mistura**. O objetivo principal da etapa de moagem, além da homogeneização, é a redução do tamanho de partículas do material. A redução do tamanho de partículas é fundamental para a etapa de sinterização do material, que é quando ocorre a densificação e a aquisição das propriedades mecânicas. Pós grosseiros não densificam, ou densificam mal, comprometendo as propriedades do material.

É na etapa seguinte à moagem, a **conformação**, que é conferido formato ao material. Nessa etapa, o material cerâmico necessita ter plasticidade, o que é obtido tipicamente com a adição de um polímero ou mesmo a água, ou ambos. Após o processo de conformação, temos o que denominamos **corpo a verde**, que possui uma determinada microestrutura de empacotamento das partículas. Essa microestrutura poderá ser mais ou menos homogênea, dependendo do processo de conformação, e irá influenciar fortemente o processo de **sinterização**, que ocorre durante o processo de queima do material cerâmico, como será descrito em capítulo posterior, dedicado exclusivamente à etapa de sinterização, em função de sua importância no processamento.

Após a queima, obtêm-se o **corpo sinterizado**, com uma microestrutura de grãos, fase vítrea e poros. Essa microestrutura influencia fortemente as propriedades dos materiais cerâmicos, como a resistência mecânica, as propriedades elétricas, as propriedades magnéticas etc.

Vale ressaltar que, assim como para metais e polímeros, todas as etapas anteriores de processamento influenciam as etapas posteriores, estando intimamente relacionadas. Ou seja, o pó de partida, com sua granulometria inicial, composição química e estrutura cristalina, influencia a etapa de moagem, conformação, microestrutura inicial, queima, microestrutura final e propriedades. Assim como o processo

de conformação influencia a microestrutura a verde, a sinterização, a microestrutura final e as propriedades. Desse modo, todas as etapas estão interligadas e a modificação em uma das etapas altera as demais.

5.2 MOAGEM

A moagem é uma etapa do processamento cerâmico que visa reduzir o tamanho das partículas do material e dispersar aglomerados, funcionando ainda como misturador e homogeneizador. Mas a principal função da moagem é mesmo a redução do tamanho das partículas, aumentando a energia livre de superfície, o que é fundamental na etapa de sinterização de materiais cerâmicos.

Os moinhos variam em diâmetro, desde alguns centímetros, como jarros plásticos e de porcelana para moagem em escala de laboratório, até vários metros, como no caso de moinhos para indústria de pisos e azulejos, nos quais temos uma casca cilíndrica de aço revestida com cerâmicas resistentes à abrasão (alumina, granito), que podem ter entre 2 e 4 metros de diâmetro. Dessa forma, podemos obter a moagem de apenas alguns gramas até centenas de toneladas de material.

Os principais tipos de moinhos são: moinho de bolas, moinho vibratório e moinho atritor. Em seguida descreveremos brevemente cada um deles.

MOINHO DE BOLAS

O meio de moagem em um moinho rotativo de bolas produz a ação de moagem por impacto e cisalhamento do meio de moagem e as paredes e do meio de moagem entre si (Figura 5.2).



Figura 5.2 – Moinho de bolas industrial, 5 mil litros.
Indústria de revestimentos cerâmicos¹

As principais variáveis de operação de moagem são: o tamanho e a velocidade do moinho, o tamanho do meio de moagem com relação ao tamanho do material de alimentação, as características físicas do meio de moagem (dureza, densidade etc.), a aglomeração ou não do material de alimentação e a viscosidade da suspensão (no caso de moagem a úmido).

As bolas de moagem mais comuns são de alumina, mas podem ser de zircônia, porcelana, ou metal, a depender da aplicação. Elas possuem elevada resistência à abrasão e são utilizadas na indústria de revestimentos, tintas, esmaltes cerâmicos, entre outras. O tamanho máximo do meio de moagem costuma ser maior do que para os outros processos de moagem, estando tipicamente entre 6 e 8 cm de diâmetro. Quando se utiliza a alumina como meio de moagem, o revestimento interno do moinho também costuma ser de tijolos de alumina, mas não impede que outros revestimentos sejam

1

Disponível em: <https://www.filtroprensausado.com.br/Moinho-de-bolas-usado-5-mil-litros/prod-6292258/>. Acesso em: 19 out. 2022.

utilizados. Um revestimento muito utilizado na indústria cerâmica é a borracha. Ela é muito interessante nesta aplicação, em virtude da economia de espaço interno do moinho, baixo custo e facilidade de manutenção. No entanto, a aplicação de borracha no revestimento interno reduz a eficiência de moagem, já que o mecanismo de redução do tamanho de partículas pelo atrito, bolas de moagem/parede do moinho, é reduzido ou mesmo eliminado.

Na indústria de revestimento, também é muito utilizado, como meio de moagem, seixos de ágata, que são pedras arredondadas, tendo, muitas vezes como fonte, os rios. A principal vantagem deste tipo de meio de moagem é baixo custo. No caso de uso de seixos como meio de moagem, o revestimento interno do moinho costuma ser de granito ou borracha.

Outro meio muito utilizado na indústria de revestimento cerâmico é a porcelana. Esse tipo de meio de moagem e revestimento de moinho é mais utilizado para a moagem de esmaltes, procurando evitar contaminações que aparecem com muita nitidez, principalmente de contaminações de compostos de ferro. Atualmente, na moderna indústria cerâmica de revestimentos, a ágata, granito e porcelana tem sido substituídos pela alumina, em função de sua maior eficiência de moagem, que muitas vezes permite o aumento da produção sem a necessidade de compra de novos moinhos, reduzindo o custo do processo.

Para moagem a seco, sem adição de líquido e contínua, o material de alimentação é adicionado continuamente pelas pontas do moinho, também chamados de moinhos tubulares, que são parcialmente abertas e o moinho é inclinado para permitir a entrada pela parte mais elevada e que o excesso de pó, já moído, saia do moinho pela parte mais baixa. O tamanho de partículas tipicamente obtidos por moinhos de bolas a seco é abaixo de malha número 200 ou malha número 325 ABNT.

Na moagem a seco não contínua, o principal mecanismo de moagem é também o atrito entre o pó, o meio de moagem e as paredes do moinho, mas o impacto do meio de moagem, quando ele entra em queda dentro do moinho, desempenha forte papel na moagem das partículas. Por isso, as velocidades para moagem a seco e à úmido são diferentes e mais elevadas para a moagem a seco.

A Figura 5.3 mostra como a velocidade de rotação do moinho influencia a moagem. Em velocidades pouco abaixo da velocidade crítica, na qual o meio de moagem atinge o topo do interior do moinho, o movimento do meio de moagem e suspensão cerâmica é chamado de "cascata". Esse movimento favorece a moagem pelo atrito entre o meio de moagem e entre o meio de moagem e as paredes do moinho. Esse tipo de movimento favorece o processo de moagem a úmido. Para velocidades pouco acima da velocidade crítica, o movimento interno é chamado de "catarata", com o meio de moagem despencando no interior do moinho, o que favorece a moagem a seco de pós.

Na Figura 5.3, temos excesso de velocidade de rotação do moinho, que joga o meio de moagem e a suspensão para as paredes, impedindo a moagem. Neste exemplo, podemos perceber que o cálculo da velocidade crítica do moinho, que depende fundamentalmente do diâmetro interno do moinho e do meio de moagem, tem de ser calculada quando se procura eficiência do processo de moagem. A velocidade crítica (V_c), em rpm, para um moinho de bolas pode ser calculada por:

$$V_c = 42,2/(D-d)^{1/2}$$

onde R é o diâmetro do moinho em metros, d o maior diâmetro, em metros, do meio de moagem. Recomenda-se que a velocidade para moagem a úmido seja de 60 a 80% da velocidade crítica.

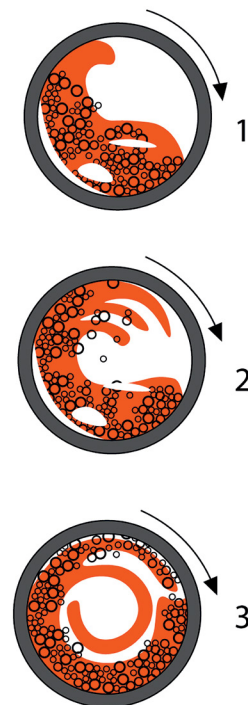


Figura 5.3 – Influência da velocidade crítica (V_c) no movimento interno do moinho de bolas. 1) movimento cascata, abaixo da V_c ; 2) movimento catarata, acima da V_c ; 3) centrifugação, muito acima da V_c (Adaptado Catálogo Cerâmicas NGK Ltda)

MOINHO VIBRATÓRIO

São moinhos horizontais no formato tubular (Figura 5.4) ou verticais no formato de toróides. São utilizados para moagem abaixo de 1 micrometro, sendo usados materiais de alimentação mais finos do que na moagem de bolas, de aproximadamente 1 mm, para permitir a moagem. Para altas amplitudes de vibração, podem ser utilizados para moagem a seco ou a úmido a partir de materiais de alimentação mais grosseiros.

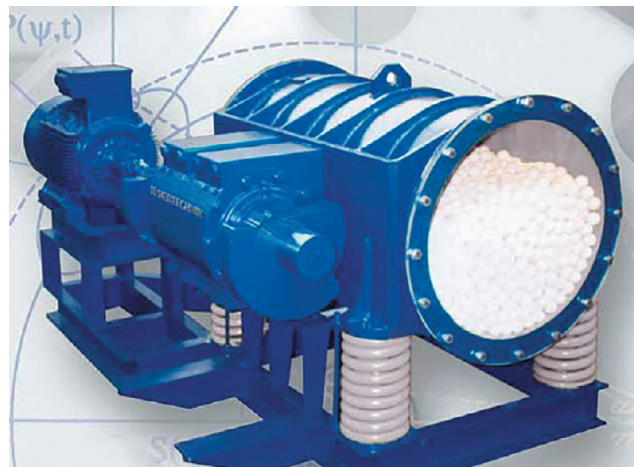


Figura 5.4 – Moinho vibratório horizontal mostrando meio de moagem, molas e contrapeso²

Pesos colocados excêntricamente junto ao motor controlam a vibração. São normalmente revestidos de borracha, resina ou cerâmica, sendo suportados por molas de metal. O uso de materiais de revestimento de menor resistência ao desgaste, como a resina, deve-se ao fato de que a moagem não provoca cisalhamento na parede, o que evita o desgaste prematuro do revestimento, além da contaminação do material moído por este. A vibração do meio de moagem produz energia de impacto maior do que a energia na moagem por bolas, em função da maior frequência de impactos. E existem alguns modelos que permitem a moagem contínua de materiais.

O meio de moagem para esse tipo de moinho pode ser de alumina, porcelana, zircônia ou outros. A maior diferença neste tipo de moinho é o tamanho do meio de moagem, que deve ser menor do que para o moinho de bolas, em torno de 10 mm ou menor.

2 GOCK, Eberhard; KURRER, Karl-Eugen. Eccentric vibratory mills — theory and practice. Powder Technology, [S.L.], v. 105, n. 1-3, p. 302-310, nov. 1999. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910\(99\)00152-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-5910(99)00152-7). Acesso em: 19 out. 2022.

Em virtude de sua contaminação menor do que o moinho de bolas e da obtenção de menor tamanho de partículas, ele é muito utilizado na indústria de componentes eletrônicos.

MOINHO DE ATRITO

No moinho *atritor* ou de atrito, ou ainda de atrição, o moinho permanece estático, com o meio de moagem sendo movimentado, utilizando uma haste central que roda, tipicamente, em uma frequência entre 1 e 50 Hz (Figura 5.5). O meio de moagem utilizado nesse tipo de moinho é menor do que nos descritos anteriormente, estando entre 3 e 10 mm de diâmetro, sendo a moagem efetuada devido à velocidade diferencial do meio de moagem ao redor da haste de agitação, gerando atrito entre o meio de moagem.

O meio de moagem tem velocidade maior próximo das pás da haste e menor próximo da haste e distante das pás. É utilizado para moagem a úmido abaixo de 1 micrometro e para dispersão de pós finos aglomerados. Em sistema contínuo, utiliza-se sistema de bombeamento para manter a circulação e a homogeneidade da suspensão, sendo ainda possível a utilização de atmosfera controlada, no caso de materiais facilmente oxidáveis, como carbetos e nitretos e quando se utiliza solvente, álcool ou outros como líquido para moagem.

A intensa ação de moagem, em virtude da elevada área superficial do meio de moagem, produz calor, e tipicamente é necessário o resfriamento. Vale ressaltar que os processos de moagem de bolas e de moagem vibratório também produzem calor, mas o resfriamento costuma não ser necessário. Além disso, também ocorre contaminação devido ao desgaste do moinho, haste e meio de moagem, sendo muitas vezes necessária etapa para remoção (magnética ou outra). É muito utilizado para moagem de óxidos, carbetos, nitretos e pigmentos.

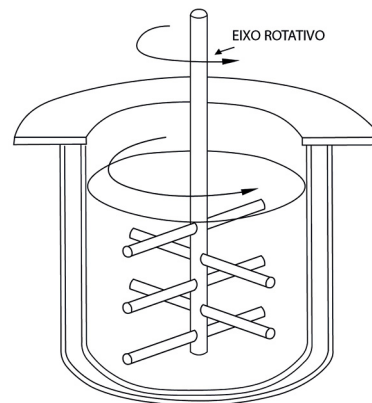


Figura 5.5 – Esquema de funcionamento de moinho de atrito (Adaptado)³

O produto resultante da etapa de moagem, em todos os processos, pode ser um pó seco ou uma suspensão cerâmica (barbotina) contendo cerca de 40% de líquido. A porcentagem de líquido utilizado para moagem influencia o processo, e precisa ser avaliado experimentalmente para adequar e controlar o processo, pois o excesso ou a falta de líquido influenciam o processo de moagem.

5.3 GRANULAÇÃO

Um dos processos mais comuns de conformação de materiais cerâmicos é a prensagem. Para que ela possa ser realizada, há a necessidade da colocação da matéria-prima, um pó, na cavidade de prensagem. Aí começam os problemas: materiais na forma de pó não fluem bem, devido às forças de interação entre as finas partículas, gerando empacotamento não uniforme das partículas para a prensagem e, assim, o compacto prensado também não será uniforme. Isso pode tanto gerar variação de peça para peça prensada

3

Disponível em: <https://www.relex-process.com/attritor-mill>. Acesso em: 19 out. 2022.

quanto variações dentro de uma mesma peça, o que compromete a qualidade do produto. Além de problemas com entupimentos, acúmulo de material, sujeira e outros na área de transporte e prensagem do material.

Para tentar diminuir ou eliminar estes efeitos, comumente utiliza-se a granulação do material, para obtenção de material com boa fluidez, vencendo as forças de superfície que unem as partículas do material. Essa força entre as partículas pode ser observada quando se coloca um pó fino sobre uma superfície plana. Se este for fino o suficiente, ele não irá escoar, formando um cone, em virtude das interações entre as partículas. Quanto menor o cone formado, maior a fluidez do pó. A granulação produz aglomerados, união de partículas primárias por forças de Van der Waals, chamados de grânulos, que são utilizados em processos não somente de prensagem, mas em outros, em virtude de sua facilidade de transporte.

Existem diversos processos de granulação, sendo, mais comumente utilizados em cerâmica, os de **granulação mecânica** e **atomização** (granulação por spray). Para a granulação mecânica, utiliza-se a adição de um aglomerante, tipicamente somente água ou água com algum polímero solúvel, que é misturada por ação mecânica, arredondado mecanicamente por agitação ou por rotação, sendo o material passado, pós-granulação, em peneira para a retirada dos grânulos maiores.

Esses processos de granulação, apesar de serem de certa forma rudimentares e não produzirem grânulos de forma geométrica definida, permitem o aumento da fluidez do material, possibilitando a utilização nas etapas de processamento a que se destinam. O processo de granulação é muito utilizado no processo chamado via seca de obtenção de revestimentos cerâmicos, que não utiliza a moagem a úmido e necessita da granulação do pó moído a seco para uso na etapa de prensagem.

No processo de **granulação por *spray-drying*** (Figura 5.6), ou por **atomização**, suspensões cerâmicas (barbotinas) são atomizadas usando bico pulverizador (com ou sem ar comprimido), ou disco rotativo em câmara de alta temperatura. A suspensão atomizada forma pequenas gotas na câmara de secagem, que secam e retraem por capilaridade e pela tensão superficial do líquido reduzido dentro da gota. Isso produz grânulos esféricos e densos, que são retirados pelo fundo da câmara de secagem. Os grânulos normalmente são maiores do que 20 μm , com elevada fluidez e adequados para o processo de prensagem (Figura 5.7).

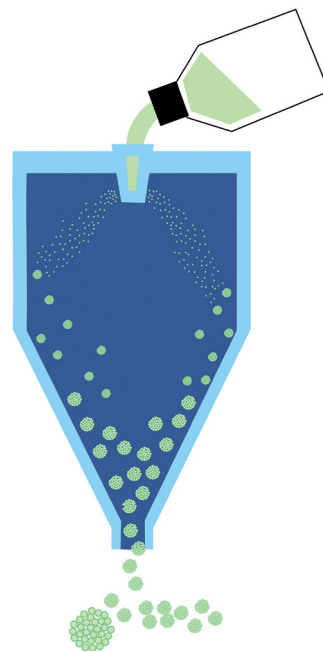


Figura 5.6 – Desenho esquemático do processo de *spray drying* (Adaptado)⁴

4

Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/micronizzazione-exeniagroup/>. Acesso em: 19 out. 2022.



Figura 5.7 – Grânulos de composição de alumina e de piso cerâmico obtidos pelo processo de *spray drying* observados em lupa

As principais características que os grânulos produzidos por *spray-drying* podem apresentar são:

- Grânulos aglomerados por coalescimento (grãos filhotes), o que pode dificultar o escoamento do pó (fluidez);
- Bolhas no interior dos grânulos devido ao bico aspersor, o que reduz a densidade dos grânulos;
- Grãos tipo “rosquinha” devido à secagem muito rápida (alta temperatura) ou elevada quantidade do líquido na barbotina, o que provoca a explosão do grânulo pela secagem da superfície e a fervura do líquido retido internamente, acarretando a redução da densidade do grânulo;
- Grânulos ocos devido à migração das partículas da gota de barbotina durante a secagem na câmara, o que reduz também a densidade do grânulo.

Tais características podem prejudicar a fluidez do pó e a densidade a verde do material prensado, diminuindo a densidade do material após queima e alterando as propriedades finais do produto. O controle das características do pó atomizado é de fundamental importância para o controle do processo cerâmico e das características do produto final. As principais medidas para o controle de pós atomizados são:

Fluidez. A fluidez, ou velocidade de fluxo, é medida pelo tempo de escoamento do pó em funil padronizado. Uma das normas que podem ser utilizadas para a medida de fluidez é a ISO 14629 *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of flowability of ceramic powders*. O tempo de fluxo de uma amostra de 50,0 g de pó cerâmico que flui através de um orifício de diâmetro 5,0 mm ou de 2,5 mm é determinado, e a massa do pó é dividida pelo tempo de fluxo para determinar a fluidez. O funil deve ser feito de material não magnético e resistente à corrosão, tipicamente aço inoxidável. A norma determina as condições em que o ensaio deve ser realizado, de forma a garantir a reprodutibilidade. A Figura 5.8 apresenta um equipamento para medida de fluidez comercial.



Figura 5.8 – Equipamento comercial para determinação de fluidez de pós cerâmicos⁵

Densidade solta e densidade batida. A relação entre a massa e o volume de pó é calculada após o pó escorrer livremente de um recipiente, determinando a densidade solta e, então, o recipiente é impactado sobre condições específicas até volume constante (Figura 5.9). A relação entre a massa e esse volume constante é a densidade batida. Os métodos e os materiais para os ensaios são

5

Disponível em: <https://www.qualtechproductsindustry.com/products/physical-properties-testing-instruments/density-testing-instruments/hall-flowmeter/>. Acesso em: 10 set. 2018.

descritos na norma ISO 23145-1 – *Determination of bulk density of ceramic powders – Part 1: Tap density – Part 2: Untapped density*. Os valores de densidade batida (ρ_b) divididos pela densidade solta (ρ_s) são denominados Índice de Hausner ($H = \rho_b / \rho_s$), é uma medida adimensional da fluidez do pó. Outro valor possível de ser calculado é o Índice de Carr ($C = (1 - \rho_s / \rho_b) * 100$).

Pós com Índice de Hausner abaixo de 1,15 são considerados com boa fluidez. Já para o Índice de Carr, pós com valores abaixo de 15 são considerados de boa fluidez. No entanto, trata-se de valores empíricos, sem base teórica e, por isso, controversos, pois dependem fortemente da preparação da amostra e os dados obtidos não podem ser comparados a outros pós. Mas, devido à sua simplicidade e rapidez de medida, são amplamente utilizados.

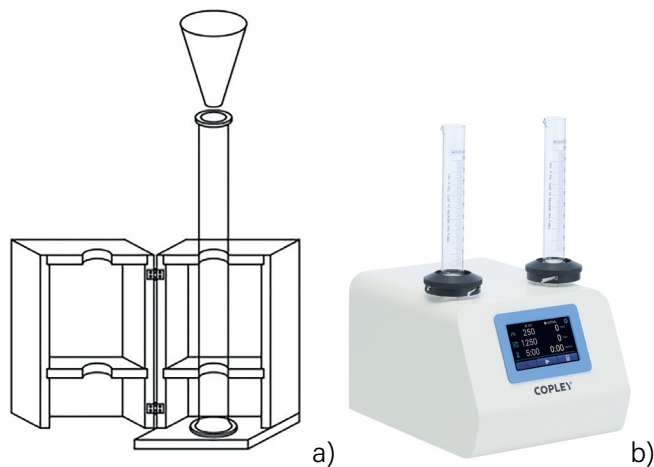


Figura 5.9 – Diferentes equipamentos para medidas de densidade solta e densidade batida. a) não normalizada⁶; b) equipamento comercial e normalizado, com controle de número de batidas e altura da batida⁷

6 CAMPOS, Milene Minniti de; FERREIRA, Maria do Carmo. A Comparative Analysis of the Flow Properties between Two Alumina-Based Dry Powders. **Advances In Materials Science And Engineering**, [S.L.], v. 2013, p. 1-7, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/519846>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2013/519846>. Acesso em: 19 out. 2022.

7 Disponível em: <http://www.copleyscientific.com/home/pharmaceutical-testing/powder-testing/powder-density-testers/tapped-density>. Acesso em: 19 out. 2022.

Outas normas podem ser utilizadas para a determinação das densidades solta e batida, como:

- ASTM D7481-09: Standard Test Methods for Determining Loose and Tapped Bulk Densities of Powders using a Graduated Cylinder;
- ABNT NBRISO 903: Óxido de Alumínio Primariamente Usado para Produção de Alumínio – Determinação da Densidade Não Socada;
- ABNT NBR ISO 9136-1: Grãos abrasivos — Determinação da densidade solta (bulk) Parte 1: Macrogrãos;
- USP Chapter <616>: Bulk Density and Tapped Density of Powders;
- European Pharmacopeia Chapter 2.9.15.

Ângulo de repouso. O ângulo de repouso também pode ser utilizado como um método para quantificar a fluidez de um pó, indicando a maior ou menor interação entre as partículas desse. O ângulo formado pelo pó sobre uma superfície plana (Figura 5.10), disposto na forma de cone pela liberação por meio de um funil de abertura e altura fixas, é o ângulo limite acima do qual as partículas deslizam. Esse é, novamente, um parâmetro de medida empírico, que é bastante discutido por não possuir base científica sólida, mas é muito fácil, prático e rápido de medir. O ângulo de repouso também pode ser determinado através das medidas da altura e diâmetro do cone de pó resultante, sendo o ângulo calculado ($f = \arctg [H / (L/2)]$). Pós com ângulo de repouso menor possuem maior fluidez do que pós com ângulos de repouso maiores. Normalmente, considera-se como pós com alta fluidez os que apresentam valores de ângulo de repouso menor do que 30° e baixa fluidez para os que têm valores maiores que 50° . No entanto, trata-se de valores empíricos, sem base teórica e dependem fortemente da preparação da amostra e os dados obtidos não podem ser comparados a outros pós. Mas, devido à sua simplicidade e rapidez de medida, são amplamente utilizados.

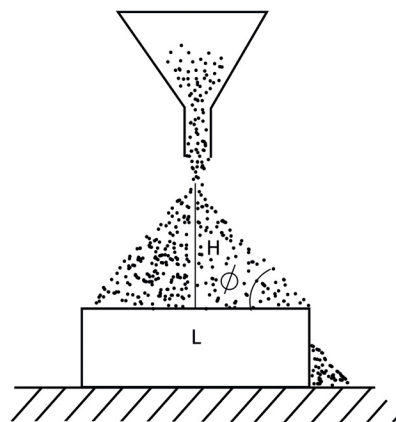


Figura 5.10 – Medida do ângulo de repouso de pós⁸

Diversas normas descrevem a medida do ângulo de repouso, como:

- ISO 902 Aluminium oxide primarily used for the production of aluminium – Measurement of the angle of repose;
- ASTM C 1444 Test Method for Measuring the Angle of Repose of Free-Flowing Mold Powders;
- ISO 4324:1977 Surface active agents – Powders and granules – Measurement of the angle of repose.

Umidade do pó. A umidade do pó granulado e sua homogeneidade são de grande importância para a utilização, quer seja alterando sua fluidez, quer seja modificando suas características de compactação durante a etapa de prensagem. Por isso, seu controle é fundamental e deve ser rigorosamente controlado. A homogeneidade

8 ESCUDEIRO, R. L.; FERREIRA, M. C. AVALIAÇÃO DE ÍNDICES DE ESCOABILIDADE DE PÓS OBTIDOS A PARTIR DA SECAGEM DE SUSPENSÕES EM LEITOS DE JORRO. Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 3, dez. 2014. Editora Edgard Blücher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobec-ic-02-ft-039>. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliao-de-ndices-de-escoabilidade-de-ps-obtidos-a-partir-da-secagem-de-suspenses-em-leitos-de-jorro-11084>. Acesso em: 19 out. 2022.

do pó é igualmente importante. Etapas de homogeneização mecânica são muitas vezes requeridas, como, por exemplo, o uso de misturadores mecânicos, tamboreamento, peneiras para auxiliar na mistura durante o fluxo do material, ou mesmo manter o material em silos por períodos de tempo prolongado para permitir a homogeneização, às vezes por mais de um dia.

Os métodos para medidas de umidade são diversos, por pesagem e secagem em estufa, por uso de acetileno, balança de secagem, entre outros. O método mais simples e de maior espectro de valores de umidade do pó cerâmico é a pesagem e a secagem em estufa a 110 °C. Tipicamente se utiliza amostras úmidas de 50 g, pesadas em balança de precisão de 0,01 g e colocadas para secarem em estufa (em recipiente de vidro, porcelana, alumínio, aço inoxidável) até massa constante, o que pode demorar várias horas. Deve-se atentar que, para matérias primas contendo carbonatos, é preciso secar a temperaturas inferiores, 60 °C, para impedir eventual decomposição do material. A amostra seca é então retirada e colocada em dessecador para resfriar e impedir a adsorção de umidade do ar. Pesa-se novamente. O cálculo da umidade é dado por:

$$U(\%) = (m_u - m_s) / (m_u) * 100$$

Onde:

U (%): umidade percentual

m_u : massa inicial, antes da secagem

m_s : massa final, após secagem

A umidade calculada também é chamada umidade em base úmida e representa o percentual de água na amostra inicial. A umidade pode também ser calculada em base seca, em que o denominador da equação é m_s . Nesse caso, o percentual representa a quantidade de água adicionada ao percentual seco para atingir uma

determinada umidade base úmida. Por exemplo, se temos um material com 30% de umidade em base úmida, utilizaremos $(30/70 \times 100) = 42,9\%$ da massa seca (umidade base seca) em água para termos os mesmo 30% de umidade base úmida, ou seja, termos um teor de 30% de água na composição global.

A umidade em base seca é um número prático para cálculo de composições plásticas e para barbotinas. Por exemplo, temos uma argila com 10% de umidade base seca e queremos fazer uma suspensão com 70% de umidade base seca. De que forma é possível calcular os 40% que é necessário adicionar de água? Como temos 10%, basta adicionar 60% de água, calculado a partir do material inicial.

Perceba que 10% de umidade em base seca corresponde a 9,1% em base úmida, e que 70% de umidade em base seca corresponde a 41,2% em base úmida. Quanto maior a umidade em base seca, maior a diferença para o valor da umidade base úmida. Ou seja, é apenas uma questão de cálculo matemático, mas o uso de umidade em base seca pode ser interessante em processo produtivo.

No entanto, em termos mais rigorosos e científicos, faz mais sentido o valor de umidade em base úmida, ou seja, em relação à massa inicial.

Quanto ao processo de medida, tendo em vista a demora que pode ocorrer para a secagem em estufa até massa constante, existem equipamentos que permitem o cálculo da umidade de forma mais rápida. Um deles é a balança com aquecimento. No caso da balança com aquecimento, alguns fabricantes fornecem equipamento contendo, sobre a balança de precisão (0,001 g), sistema de aquecimento, geralmente uma lâmpada halógena. Além disso, a própria balança calcula o valor da umidade quando atinge valor constante de massa. Desta forma, pode-se utilizar pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 5 g) e ter o resultado em poucos minutos, além de automatizar o processo de medida (Figura 5.11).

Muitas vezes, a balança pode ser conectada ao computador e enviar os dados para o registro do controle de processo.



Figura 5.11 – Balança com aquecimento para medida de umidade de materiais⁹

A norma para medida de umidade é a ABNT NBR6945 (Materiais refratários — Determinação do teor de umidade de matérias-primas refratárias e em refratários não conformados).

5.4 PRENSAGEM

A prensagem é o processo de compactação e conformação de um pó ou material granulado. O pó de alimentação do processo de prensagem são grânulos que contêm ou não aditivos de processo, como lubrificantes e ligantes. Diversos produtos cerâmicos são conformados por prensagem, sendo este processo um dos mais comuns em processamento cerâmico. Os produtos comumente produzidos por esse processo são: cerâmicas avançadas, como magnéticas,

9

Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/balance/analizador-umidade/moc63u.shtml>. Acesso em: 17 set. 2018.

eletrônicas e ferramentas de corte (Figura 5.12); cerâmicas tradicionais, como tijolos, telhas, refratários, entre muitos outros (Figura 5.13).

Note que a prensagem pode ser a seco (baixa umidade) ou a úmido (massa plástica). A prensagem a seco permite obter materiais com maior resistência mecânica e maior densidade do que a prensagem de massas plásticas, uma vez que a umidade excessiva diminui a densidade a verde e, assim, a densidade sinterizada e as propriedades mecânicas. No entanto, a prensagem plástica permite a obtenção de peças com maior complexidade de formas, como por exemplo, bocais e soquetes para lâmpadas (fig. 5.14), fusíveis, guias fios de porcelana, conectores elétricos.



Figura 5.12 – Cerâmicas avançadas obtidas pelo processo de prensagem. a) magnéticas (ferritas)¹⁰, b) eletrônicas (capacitor)¹¹, c) ferramentas de corte¹²

10 Disponível em: <http://www.naveenmagnetsindia.com/ferrite-magnets.html>. Acesso em: 18 set. 2018.

11 Disponível em: <http://www.capacitorguide.com/ceramic-capacitor>. Acesso em: 18 set. 2018.

12 Disponível em: http://www.ntkcuttingtools.com/br/product/cera_white.html. Acesso em: 18 set. 2018.



Figura 5.13 – Cerâmicas tradicionais obtidas pelo processo de prensagem. a) tijolos¹³, b) telhas¹⁴, c) ¹⁵ e d) ¹⁶ refratários

O processo de prensagem uniaxial ocorre em 3 estágios (Figura 5.14):

1. Preenchimento da cavidade;
2. Compactação e conformação;
3. Ejeção.

O pó granulado é alimentado na cavidade de prensagem por meio de alimentador, que insere volumetricamente a quantidade de pós. A alimentação também pode ser manual ou, no caso de tarugos de massa plástica, por alimentador pneumático. Nesta etapa, é importante o regime contínuo de alimentação para garantir massa constante das peças prensadas, sendo a homogeneidade do pó granulado de fundamental importância. A quantidade de pó inserida na cavidade de prensagem é determinada por meio do ajuste do punção inferior do molde, e o controle por meio da pesagem e/ou medida das dimensões da peça.

13 Disponível em: <http://www.olariaspina.com.br/v1/produtos/>. Acesso em: 18 set. 2018.

14 Disponível em: https://plastbrinq.com.br/telha-portuguesa/#google_vignette. Acesso em: 18 set. 2018.

15 Disponível em: https://www.aecweb.com.br/prod/e/refratario-conformado-aluminio_20031_40107. Acesso em: 18 set. 2018.

16 Disponível em: <https://loweindustrial.com/en/products-lowerefractory/>. Acesso em: 18 set. 2018.

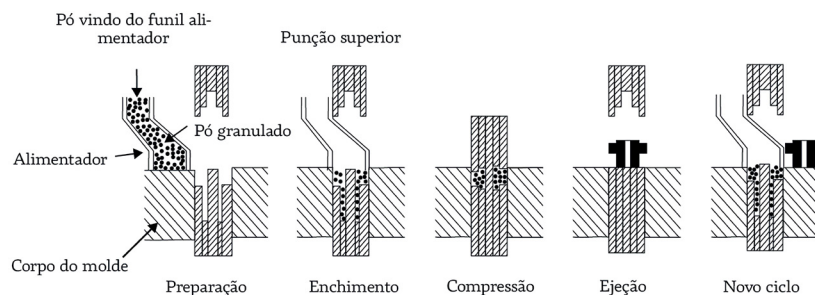


Figura 5.14 – Etapas típicas do processo de prensagem automática de pós cerâmicos (Adaptado de Thurnauer, 1963)

A pressão de prensagem nem sempre é controlada, como no caso de uso de prensas de fricção, ou por fuso (Figura 5.15), e mecânicas (Figura 5.16), em que o curso do punção superior é constante e não a pressão aplicada.

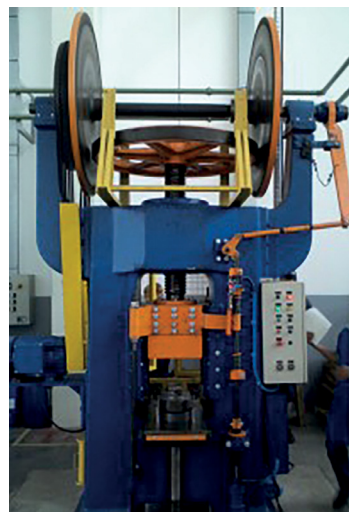


Figura 5.15 – Prensa de fricção. Acionada por dois volantes laterais verticais móveis que friccionam o volante horizontal, localizado na parte superior do fuso, nos dois sentidos e deslocando o punção superior da prensa para cima ou para baixo¹⁷

17

Disponível em: <http://centraldemantencao.com.br/index.php/trabalhos-realizados/manutencao-de-prensa-friccao/>. Acesso em: 17 set. 2018.



a)



b)

Figura 5.16 – Prensa a) mecânica, usada para prensagem de pastilhas cerâmicas, em que a movimentação do punção superior é realizada pela excentricidade do eixo ou prensa¹⁸; b) hidráulica, usada para prensagem de pisos cerâmicos, em que a movimentação do punção é realizada por pistões¹⁹

Pós de baixa fluidez são muitas vezes pesados e alimentados manualmente ou mecanicamente, o que retarda o processo. No entanto, por vezes é aceitável, tendo em vista o custo do material final ou mesmo a dificuldade de se fazer a automatização do processo, considerando a baixa fluidez do material a ser prensado ou do equipamento utilizado. Esse é o caso, por exemplo, de muitos materiais refratários de alto desempenho, cuja composição não possui fluidez e, tipicamente, são prensados por alimentação manual.

EFEITOS DA PAREDE DO MOLDE

Uma parte da carga aplicada durante a prensagem é transferida para a parede do molde durante a compactação. As forças produzidas pela fricção das paredes do molde e o pó, além das causada

¹⁸ Disponível em: <https://www.neuberger.com.br/produtos-maquinas-excentri>. Acesso em: 19 out. 2022.

¹⁹ Disponível em: <https://sacmi.com/pt-pt/ceramics/news/6090/PCH-1400-the-new-press-for-Twinpress>. Acesso em: 19 out. 2022.

entre as próprias partículas do pó, causam gradientes de pressão, provocando gradientes de densidade no compacto (Figura 5.17).

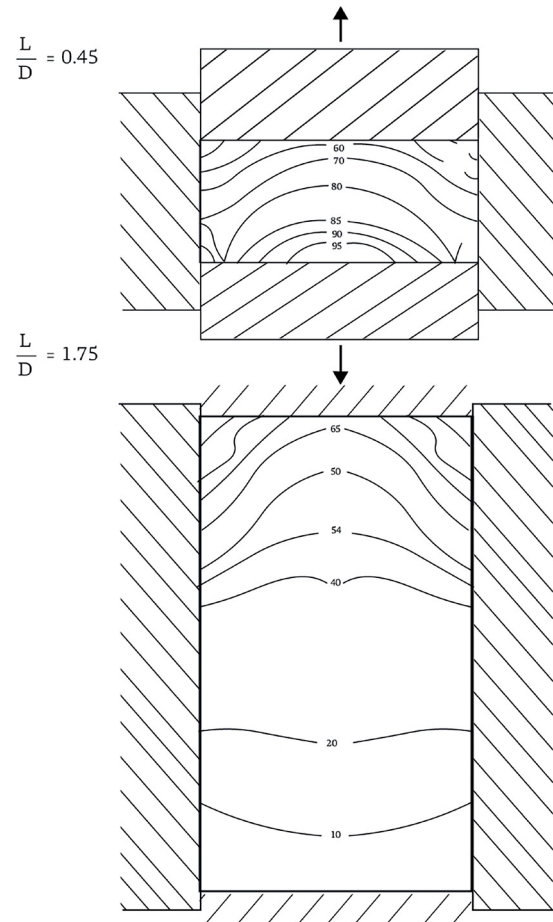


Figura 5.17 - Variação da pressão no interior do molde durante o processo de prensagem (Adaptado de Richerson, 1982)

Quanto mais distante das paredes e do punção, maior a possibilidade de densificação do pó, em virtude do menor efeito das paredes. No entanto, quanto maior a distância do punção e, portanto,

do ponto de aplicação de carga, menor a densificação do pó, em virtude da dissipação da pressão aplicada devido às interações entre as partículas do pó. A pressão máxima ocorre próximo do canto no topo do molde e diminui ao redor do eixo central, por estar próximo do punção (maior pressão) e das paredes do molde (fricção das partículas junto à parede).

Devido a essas distribuições de tensões dentro do pó na cavidade do molde, fica claro que moldes de grandes dimensões, ou de formatos complexos, apresentarão dificuldades na compactação homogênea dos pós, requerendo aqueles com elevado controle de fluidez e contendo grande quantidade de aditivos (no caso de prensagem a seco) ou a presença de plastificantes que permitam a distribuição mais uniforme das tensões e densidades na peça conformada. Vale ressaltar que a presença de quantidades elevadas de ligantes e lubrificantes, ou mesmo de umidade, que atuam como ligante/lubrificante, altera a densidade do pó compactado. Para exemplificar, a Figura 5.18 mostra a influência da umidade na densidade a verde e da pressão de prensagem de pó atomizado para revestimento cerâmico.

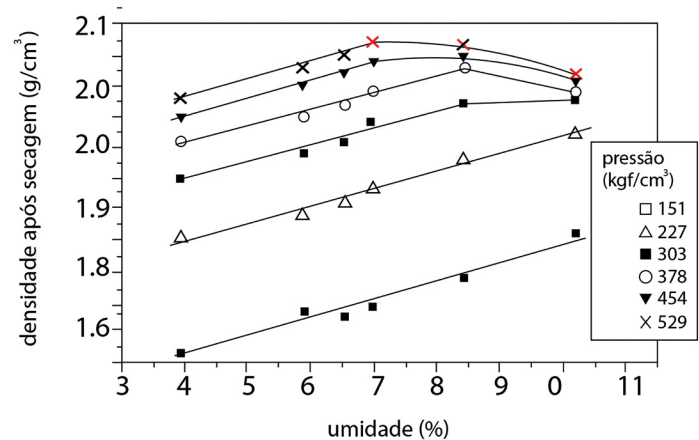


Figura 5.18 - Influência da umidade e pressão de prensagem na densidade a verde de pó cerâmico para revestimento (Paula *et al.*, 1987)

A densidade a verde aumenta com o aumento da umidade e da pressão de compactação. No entanto, existe um limite da quantidade de umidade, que é quantidade de água no pó, que permite o aumento da densidade a verde. Esse limite está ligado também à pressão de compactação. Quanto maior a pressão de compactação, menor é a quantidade de umidade que pode ser utilizada para alcançar uma maior densificação. Isso se deve ao preenchimento de espaços pela água contida no pó, que impede maiores compactações, reduzindo a densidade do material.

Mesmo a pressão de compactação apresenta limites para compactar o pó. A densidade não aumenta linearmente com a pressão de prensagem, e é limitada pela densidade máxima de compactação, uma vez que as partículas do pó não se deformam e, ainda, dissipam as tensões aplicadas, ou por condições do processo, como, por exemplo, a laminação do material compactado em virtude da diferença de densidades dentro do compacto.

PRENSAGEM ISOSTÁTICA

Produtos prensados com uma dimensão alongada, de forma complexa, ou de grande volume não são facilmente prensados a seco, e muitas vezes são produzidos utilizando prensagem isostática.

No processo de prensagem isostática, o pó é colocado em molde de borracha para permitir que a pressão atue de forma mais extensa sobre o pó. O molde preenchido é então colocado em uma câmara de pressão contendo líquido (óleo de prensagem) e é aplicada pressão ao óleo de prensagem (Figura 5.19). Após descompressão, o molde é removido e a peça ejetada, uma vez que ela reduz de tamanho durante a prensagem. Note que, na verdade, a prensagem não é isostática dentro do molde, uma vez que as mesmas dissipações de pressão ocorrem entre as partículas, assim como na

prensagem uniaxial. Ou seja, ocorrerão gradientes de densidade no material prensado, mas as distribuições de tensões e, portanto, de densidades a verde serão mais uniforme no compacto, já que a fricção na parede do molde é eliminada.

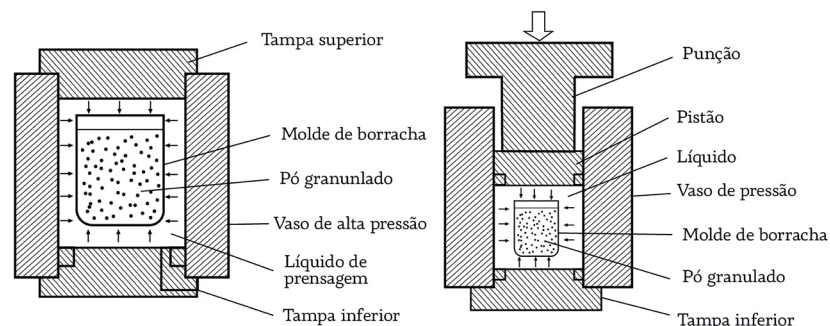


Figura 5.19 – Prensagem isostática utilizando molde de borracha (Adaptado)²⁰

No processo automatizado (Figura 5.20), também chamado de molde a seco por não imergir totalmente o molde no líquido de prensagem, a prensagem é similar à prensagem uniaxial a seco, exceto que a pressão é aplicada radialmente por meio do líquido de prensagem entre o molde flexível e a casca metálica do molde. Neste método, que permite a automatização do processo, a prensagem será menos uniforme do que no processo isostático descrito anteriormente, já que em uma das direções não haverá pressão de compactação. Em muitos casos, a prensagem isostática não é o único processo de conformação do produto, como no caso de bolas de moagem, e é utilizada apenas como parte do processo de conformação do material cerâmico, sendo este processado em outras etapas de conformação, como, por exemplo, a usinagem a verde, tal qual no caso de isoladores de velas de ignição, ou mesmo após sinterização.

20

Disponível em: <https://www.kobelco.co.jp/english/products/ip/technology/cip.html>. Acesso em: 19 out. 2022.

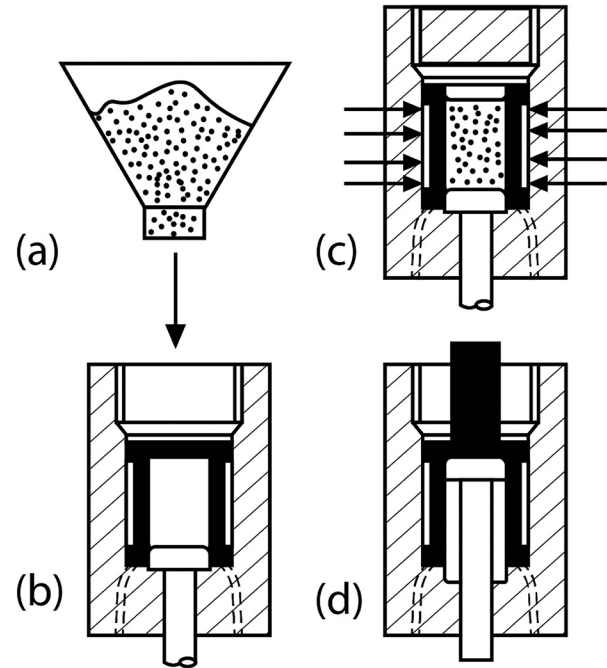


Figura 5.20 - Prensagem isostática com molde a seco (Adaptado de Reed, 1995)

Produtos tipicamente obtidos por prensagem isostática são isoladores cerâmicos para velas de ignição, tubos refratários e bolas de moagem (Figura 5.21). No caso de tubos e velas de ignição, durante o processo de prensagem é inserido uma haste metálica para permitir formar a cavidade interna destes, bem como para conformar rosca interna do isolador cerâmico.



Figura 5.21 – Produtos cerâmicos tipicamente obtidos por prensagem isostática. Isoladores para velas cerâmicas²¹, tubos²² e bolas cerâmicas²³

5.5 COLAGEM

Processo de colagem é usado para produzir uma forma chamada colado a partir de uma suspensão cerâmica. A resistência mecânica do colado é aumentada pela remoção parcial do líquido, o que retrai a peça e concentra os sólidos.

Uma suspensão aquosa contendo argila é tradicionalmente chamada de barbotina e a colagem convencional dessa suspensão é chamada de colagem de barbotina. Na colagem de barbotina, a suspensão é colocada ou bombeada para um molde permeável, tipicamente de gesso, com um formato particular. A sucção da barbotina por capilaridade dos poros do molde concentra os sólidos em uma casca (o colado) adjacente à parede do molde (Figura 5.22).

21 Disponível em: <https://yo.ceramictex.com/ignitor-insulator-of-household-electrical-appliances/56676307.html>. Acesso em: 21 set. 2018.

22 Disponível em: <https://www.tradecore.com/product/detail/P594881/Wintrustek---Alumina-Ceramic-Insulator-Tube---Ceramic-Tube.html>. Acesso em: 21 set. 2018.

23 Disponível em: <http://www.macea.com.br/produtos/rolamentos-e-esferas>. Acesso em: 21 set. 2018.

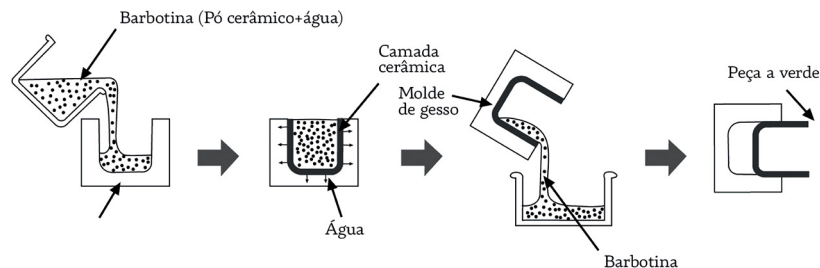


Figura 5.22 – Colagem de barbotina convencional (Adaptado)²⁴

A força motriz para a separação do líquido pode também ser a pressão aplicada à suspensão (colagem por pressão), um vácuo aplicado ao molde (colagem assistida por vácuo) ou a pressão centrífuga. A suspensão é retirada do molde depois que a espessura desejada da parede é obtida. Em colagem sólida de barbotina, a colagem continua, com reabastecimento da barbotina, até que um colado sólido é obtido (Figura 5.23).

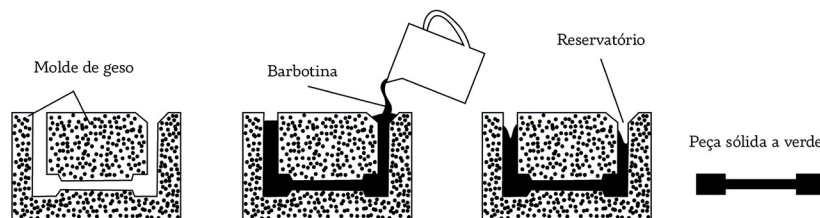


Figura 5.23 – Colagem sólida de barbotina (Adaptado de ASM Handbook, 1991)

Estes dois processos, colagem de barbotina e colagem sólida de barbotina, são os tradicionalmente usados para a produção de uma variedade de produtos de porcelana com formas complexas, como sanitários e materiais para banheiro, refratários densos e cerâmica de mesa (Figura 5.24). Suspensões contendo um aditivo ligante, como um cimento hidráulico, uma ligação reativa (como uma ligação fosfórica) ou um aditivo que gelifica podem ser coladas em moldes para posterior utilização ou com moldes no próprio local de uso, como no caso de concreto refratário de linha de corrida de alto-forno.



Figura 5.24 – Produtos cerâmicos obtidos por colagem de barbotina²⁵

Outro processo muito conhecido de colagem de barbotina é o de colagem de fita (processo *doctor blade* ou *tape casting*), em que um filme de suspensão (ou fita) é formado sobre um substrato (Figura 5.25), uma correia que transporta o filme formado para a secagem em estufa.

- ²⁵ **Vaso cerâmico:** Disponível em: https://convite.privalia.com/35514659/?provider=desktop:nm:sem:shopping:google.com:leads.desktop:Rojemac-Home-cl135949cF:Desk_LowBrands_Home-35514659&gclid=Cj0KCQjwrZLdBRcmARIsAFBZIIHC4fi0YPEtqkTKtsZDOGmhBnOPMjilouzHfTI92psc-NyREoEJWVoaAn2LEALw_wcB. Acesso em: 21 set. 2018.
- Sanitário:** Disponível em: <https://www.decaloja.com.br/deca-bacia-para-caixa-acoplada-deca-com-saida-horizontal-nuova-p-133-17/p>. Acesso em: 21 set. 2018.
- Pinguim de cerâmica:** Disponível em: https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-759356854-antigo-pinguim-de-geladeira-cermica-vera-cruz-_JM. Acesso em: 21 set. 2018.
- Caneca artesanal:** Disponível em: <http://www.harpyaleiloes.com.br/peca.asp?ID=1375327>. Acesso em: 21 set. 2018.
- Caneca terracota:** Disponível em: http://www.camicado.com.br/caneca-de-porcelana-oca-carmim-170ml-home-style/p/00000000000035638?gclid=Cj0KCQjwrZLdBRcmARIsAFBZIIIEGELqir1q-gzG4oLlcdduYqLAy64FwKTCRWxuVnhXIZglhRF2B5gaAshLEALw_wcB. Acesso em: 21 set. 2018.

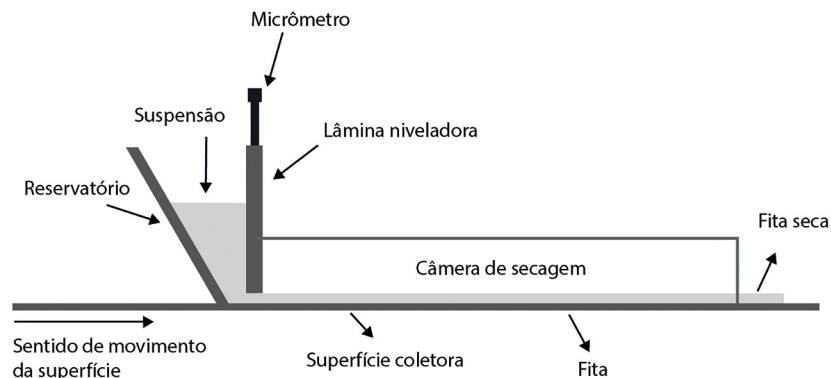


Figura 5.25 – Processo de colagem de fita (*doctor blade*)
(Adaptado de Dias & Souza, 2008)

A evaporação do líquido do filme, durante a secagem controlada, transforma o filme de suspensão em uma fita ou placa borra-chosa e flexível, similar às placas de PVC utilizadas para pavimentos, muitas vezes mais fina do que essas. Colagem de fita é amplamente utilizada para produção contínua e de elevado volume de substratos eletrônicos. O que controla a espessura do substrato colado é uma lâmina afiada, controlada por tambor de ajuste micrométrico, que lembra lâmina de bisturi e, por isso, o processo ser também conhecido como *doctor blade*. A velocidade com que a esteira coletora passa sob o reservatório da suspensão e a viscosidade da suspensão são parâmetros importantes na obtenção da espessura do colado. Suspensões para colagem de fita são constituídas do pó cerâmico, solventes, dispersantes e ligantes. O teor de ligante para permitir o processo é elevado, para possibilitar elevada resistência a verde e plasticidade que propicie recortes mecânicos (furos, cortes) para obtenção dos substratos eletrônicos adequados (Figura 5.26). Existem variantes deste processo, como *paper casting* e *roll process*, para obtenção de substratos cerâmicos, que podem ou não utilizar uma lâmina para controle da espessura do substrato. No caso do *paper casting*, a suspensão é aplicada submergindo um filme de papel na suspensão. Já no *roll process*, uma suspensão pastosa é conformada usando rolos para calandragem do material.

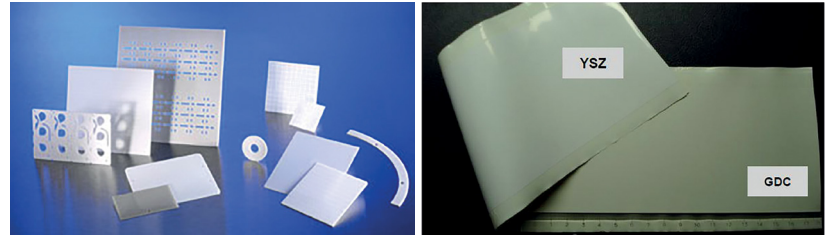


Figura 5.26 – Substratos cerâmicos obtidos por colagem de fita: a) sinterizado²⁶ e b) a verde (Dias; Souza, 2017)

5.6 EXTRUSÃO

O processo de extrusão (Figura 5.27) é um processo de conformação de um material plástico, forçando-o através de uma cavidade ou molde. O mesmo processo de extrusão para materiais cerâmicos é utilizado para se obter macarrão na indústria alimentícia, ou mangueiras na indústria de polímeros.

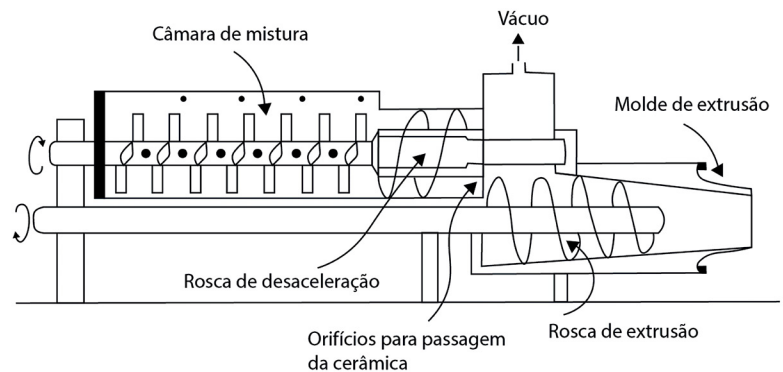


Figura 5.27 – Desenho esquemático de uma extrusora cerâmica (Adaptado de Reed J.S., 1995)

Os principais produtos fabricados pelo processo de extrusão são: tubos para fornos, suporte de catalisador para exaustão de motores de carros, alumina transparente, cerâmicas eletrônicas e magnéticas tubulares, isoladores cerâmicos, eletrodos de carbono e telhas (Figura 5.28). Assim como no caso da prensagem isostática, etapas posteriores de processo podem ser requeridas para obtenção do produto, como, por exemplo, o torneamento de isoladores cerâmicos ou a prensagem de telhas.



Figura 5.28 – Produtos cerâmicos obtidos por processo de extrusão²⁷. Suporte para catalisador automobilístico, isolares elétricos²⁸. Tubos translúcidos de alumina para iluminação de vapor de sódio²⁹

A extrusão é também utilizada para a produção de material desaerado para processo de prensagem e torneamento a úmido (torneamento de massa plástica ou *jigging* (Figura 5.29)), como telhas e pratos, respectivamente.

27 Disponível em: <https://www.indiamart.com/proddetail/ceramic-monolith-honeycomb-4159116088.html>. Acesso em: 21 set. 2018

28 Disponível em: <https://portuguese.alibaba.com/img/33kV-isoladores-porcelana-alta-tens%C3%A3o-Tipo-Pilar-900000299666.html>. Acesso em: 21 set. 2018.

29 Disponível em: https://tigerdenis.en.ec21.com/Translucent_Polycrystalline_Alumina_Ceramic_Tube--2684887_2684902.html. Acesso em: 21 set. 2018.

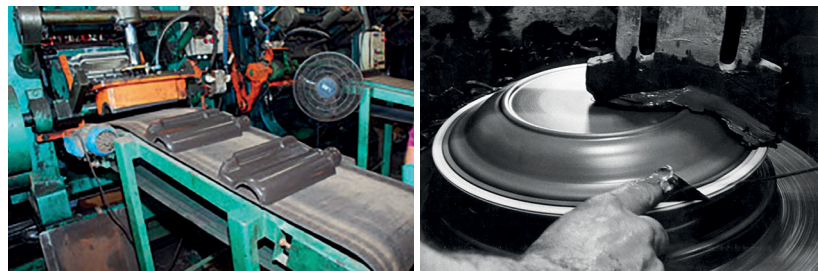


Figura 5.29 – Produtos cerâmicos obtidos por extrusão e posterior processamento³⁰.
Prensagem plástica de telhas e torneamento de pratos (*jigging*)³¹

Na extrusão, a precisão dimensional é menor do que para materiais prensados a seco, devido à retração de secagem ser maior do que na prensagem, o que dificulta o controle dimensional.

Na extrusora, o material é inicialmente retalhado para uma melhor retirada do ar interno (desaeração) em vácuo. O material desaerado é consolidado, misturado e extrudado continuamente utilizando uma rosca sem fim e um molde de extrusão.

A extrusão pode ser dividida em 5 estágios:

1. alimentação;
2. retalhamento e mistura;
3. desaeração;
4. fluxo pelo molde (boquilha);
5. ejeção.

O material extrudado e seccionado pode ser utilizado diretamente como produto conformado para alimentação de nova extrusão por extrusora por rosca ou por pistão (sem necessidade de vácuo),

30 Disponível em: <http://www.souzaautomacao.com.br/produtos>. Acesso em: 21 set. 2018.

31 Disponível em: <https://br.pinterest.com/pin/538320961693869678/>. Acesso em: 21 set. 2018.

como descrito na Figura 5.30, prensagem à úmido, torneamento a úmido, ou ainda seco e torneado.

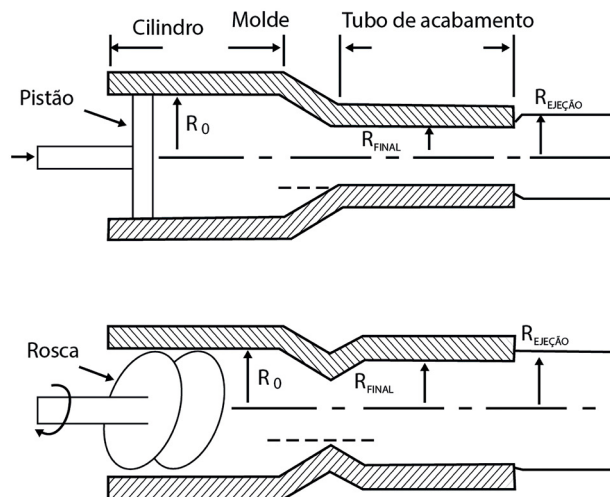


Figura 5.30 - Desenho esquemático de extrusoras de pistão e de rosca (Adaptado de Reed, J.S., 1995)

5.7 INJEÇÃO

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma técnica de processamento de pós que permite a fabricação de peças com elevada complexidade e de elevada produção, mas tem o empecilho de somente poder ser usada para peças de pequenas dimensões. Este processo é mais comumente aplicado na fabricação de componentes automotivos, ferramentas industriais, peças integrantes de discos rígidos de computadores, ferramentas de corte, componentes para armas, guias fios para indústria têxtil, turbinas automotivas, partes de óculos e relógios, instrumentos biomédicos, entre outros. A razão da utilização em alta escala de produção se

deve principalmente ao elevado custo do equipamento (injetora e molde de injeção), ao custo do ligante para injeção e à morosidade para retirada de orgânicos. Estes custos têm de ser diluídos e, para tal, a produção em alta escala é necessária.

O processo envolve basicamente quatro etapas, iniciando-se com a mistura do pó com um sistema polimérico de injeção, conhecido como ligante (*binder*), seguido da injeção da mistura ligante + pó, para então fazer a remoção do sistema polimérico (*debinding*) e finalizar com a sinterização da peça, conforme esquematizado na Figura 5.31.

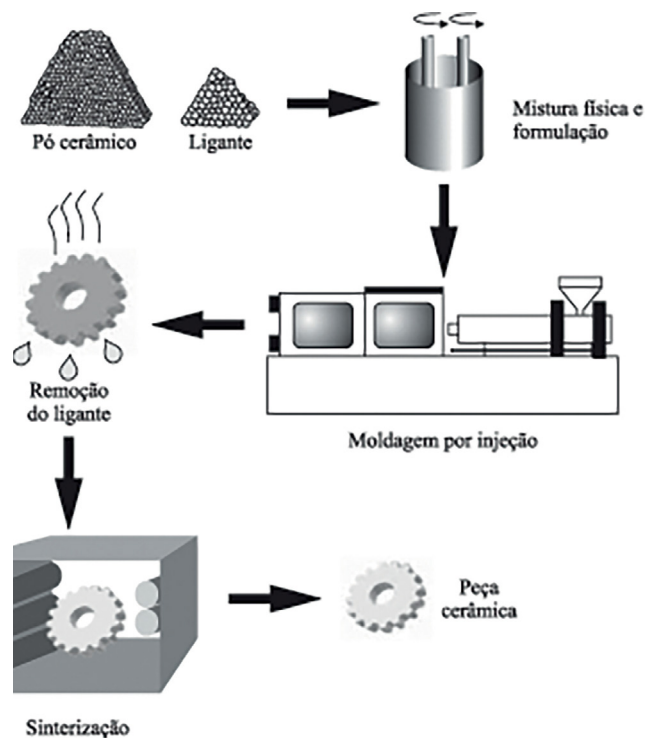


Figura 5.31 – Etapas do processo de obtenção de produtos cerâmicos por injeção (Oliveira *et al.*, 2004)

O sistema polimérico ligante é formado por polímero, ceras, óleos e lubrificantes que têm como objetivo envolver cada partícula do pó durante a etapa de injeção, produzindo uma massa que apresente comportamento de baixa viscosidade à alta temperatura, atuando como um veículo para permitir o preenchimento do pó cerâmico na cavidade do molde. O ligante também tem a função fornecer resistência mecânica à verde, antes da etapa de sinterização em que a peça atinge a resistência mecânica final, permitindo a manipulação das peças.

Essa é uma mistura complexa composta por um polímero de elevada massa molecular, que proporciona as propriedades mecânicas à verde da peça injetada; um componente secundário com a finalidade de auxiliar na remoção do ligante primário, geralmente um polímero de reduzida massa molecular ou um óleo, que é eliminado em temperaturas mais reduzidas do que o polímero primário, promovendo porosidade interconectada que facilita a extração do polímero primário; e um surfactante, para aumentar a molhabilidade os ligantes primários e secundários e do pó, propiciando uma moldagem mais homogênea e compacta.

VI

**ESTRUTURAS
CRISTALINAS
CERÂMICAS**

6.1 SISTEMAS CRISTALINOS

Serão apresentadas neste capítulo as principais estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos óxidos. E a estrutura cristalina de silicatos será apresentada em capítulo posterior.

Quando se estuda os cristais, sabe-se que eles podem se organizar em 7 tipos de estruturas (sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico, monoclinico e triclínico) e 14 redes de Bravais, que são pequenas modificações nas estruturas, adicionando átomos, mostradas na Figura 6.1.

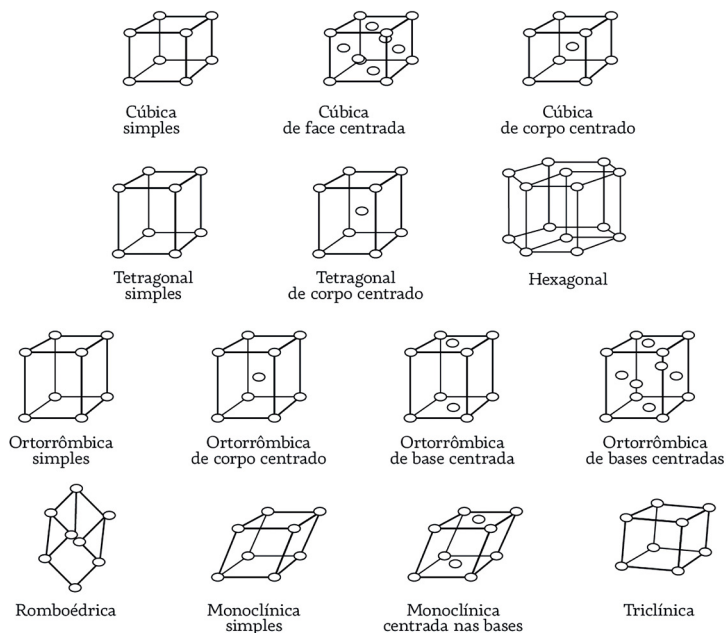


Figura 6.1 – Sistemas de estrutura cristalina e redes de Bravais

Estas estruturas são bastante claras quando se trabalha com materiais metálicos, em que o tamanho dos átomos é sempre o mesmo. Mas fica a dúvida: se para metais já não é tão simples, e eles possuem átomos de mesmo tamanho, quando tivermos dois ou mais átomos com tamanhos diferentes, caso dos materiais cerâmicos,

a complexidade deve aumentar enormemente, certo? A resposta é: mais ou menos. Sim, aumenta a complexidade, mas, como veremos, acabamos por ter apenas dois sistemas cristalinos preferenciais nos quais as estruturas cerâmicas são empacotadas.

A maioria dos compostos cerâmicos cristalizam em estruturas baseadas em empacotamentos densos de um dos elementos constituintes. As estruturas cerâmicas, na sua imensa maioria, acabam se empacotando em apenas duas estruturas, a cúbica de face centrada (CFC) e a hexagonal compacta (HC) (Tabela 6.1), e muitos cristais iônicos podem ser derivados pela colocação de átomos nos interstícios, ou seja, nos espaços vazios entre os átomos.

Então, por que elas acabam empacotando principalmente nestes tipos de estrutura? Isso acontece devido ao caráter não direcional da ligação que permite o maior empacotamento possível dos átomos, no caso estruturas CFC e HC, que possuem o maior fator de empacotamento dentre as estruturas cristalinas: 0,74. Ou seja, 74% do volume da célula unitária está preenchido por átomos e, portanto, 26% não está preenchido, sendo esse o volume dos vazios (interstícios) entre os átomos.

Geralmente, o maior dos íons (usualmente o ânion) forma a estrutura compacta (CFC ou HC) com o íon menor (usualmente o cátion) ocupando os interstícios. Nos exemplos que seguem, o ânion será normalmente o oxigênio, uma vez que muitas cerâmicas são óxidos, mas esses ânions podem ser outros, como flúor, cloro, bromo, iodo, nitrogênio, enxofre etc. No caso de cátions de alto número atômico, como Zr, os cátions são maiores do que o oxigênio e a estrutura pode ser melhor visualizada como um arranjo de cátions empacotados, com o oxigênio ocupando os interstícios, já que ele é o menor átomo.

No empacotamento compacto dos íons oxigênio, tanto para o empacotamento cúbico de face centrada como para o hexagonal compacto, os interstícios serão sempre octaédrais ou tetraédrais e, portanto, com os números de coordenação para os cátions sendo 6 e/ou 4.

Assim, a maioria das estruturas podem ser descritas pelas seguintes informações: tipo de empacotamento dos ânions (CFC ou HC),

número de coordenação do cátion (M) e do ânion (O), e posições ocupadas pelos cátions. A cada tipo de estrutura, geralmente é dado o nome de um composto mais popular ou mais estudado, que apresenta tal configuração. A Tabela 6.1 apresenta a descrição de alguns tipos de estruturas.

Tabela 6.1 – Estruturas iônicas simples agrupadas de acordo com o empacotamento de ânions (O) e posição dos cátions (M)

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

6.2 ESTRUTURAS CFC E HC

A figura 6.2 mostra um dos planos do cristal, seja CFC ou HC, representando o plano de átomos de oxigênio em um cristal. Na camada, cada oxigênio tem seis vizinhos oxigênios. Nesta representação, os oxigênios não estão em contato, refletindo a situação mais próxima do real, em que os ânions estão levemente separados devido ao cátion intersticial entre eles. Vale ressaltar que átomos intersticiais com tamanho levemente superior ao tamanho do interstício entre oxigênios é uma condição estável, o que não ocorre para valores inferiores de tamanho de átomo intersticial. O tamanho do parâmetro de rede da célula unitária será determinado pelo tamanho do cátion e pelo tamanho do ânion.

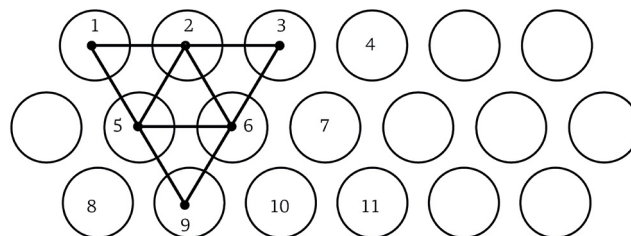


Figura 6.2 – Camada de átomos de oxigênio de um óxido cerâmico

Essa camada será chamada de camada A, sendo que todas as posições que estão diretamente acima dos átomos de oxigênio serão consideradas como posições A, e que podem estar ocupadas ou não. Colocando os átomos de oxigênio da próxima camada nas depressões entre três oxigênios da camada A, como pode ser visto na figura 6.3, teremos uma camada B, cujos átomos não coincidem com as posições dos centros dos átomos da camada A. As duas camadas, A e B, são idênticas exceto pela posição relativa entre elas. Os átomos da camada B são mostrados por letras minúsculas.

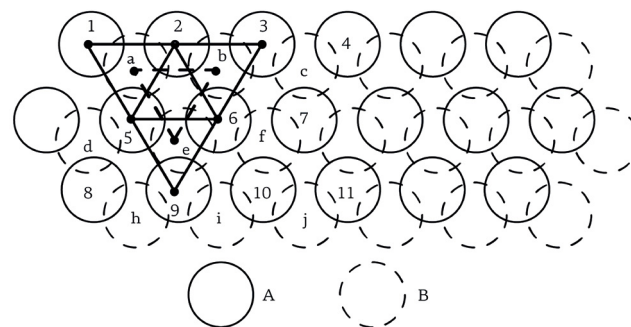


Figura 6.3 – Empacotamento de duas camadas de átomos de oxigênio de um óxido cerâmico

A colocação de mais uma camada em cima da camada B gerará as estruturas CFC ou HC. A estrutura CFC é formada quando a terceira camada é colocada entre átomos da forma mostrada na Figura 6.4. Nesta configuração, as posições ocupadas pelos átomos não estão diretamente acima dos centros dos átomos da camada A ou B, formando uma nova camada, a C.

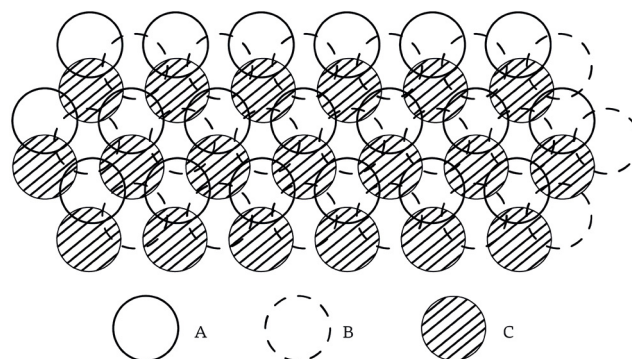


Figura 6.4 - Empacotamento de três camadas A-B-C: estrutura CFC

A estrutura CFC se repete quando uma nova camada é colocada acima de C e diretamente sobre os átomos da camada A, e assim por diante para formar o reticulado ABCABCABCABC... etc. Uma perspectiva mostrando a célula unitária cúbica, formada a partir deste empilhamento, é mostrada na Figura 6.5, em que a família do plano (111) são as camadas originais A, B, C. Se a célula unitária é orientada de forma que diagonal seja colocada na vertical, ou como se observássemos pela direção $[111]$, ao transferir a célula obtemos a vista mostrada na figura 6.5, que mostra o empacotamento ABC.

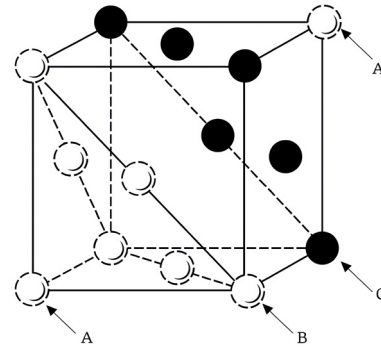


Figura 6.5 – Estrutura CFC mostrando os planos de empilhamento ABCA

A estrutura HC é obtida colocando uma nova camada A sobre as camadas A-B. A Figura 6.6 mostra este arranjo, em que a segunda camada A é colocada diretamente acima dos centros dos átomos da camada A inicial. A sequência alterna-se em sucessivas camadas A e B, formando a sequência ABABABAB... etc.

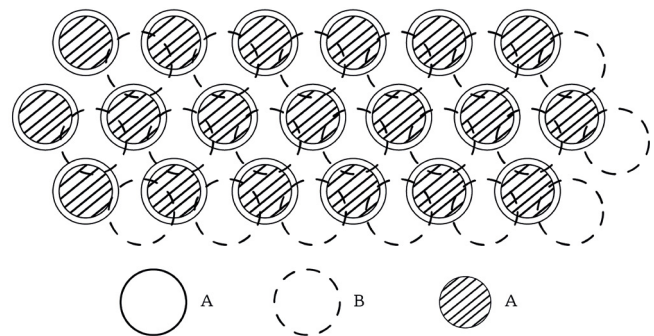


Figura 6.6 – Empacotamento de três camadas A-B-A: estrutura HC

Outra forma de olhar os empilhamentos CFC e HC é visualizando as estruturas empilhadas paralelamente à família do plano (111), figura 6.7, em que apenas parte da camada está representada. No caso, a camada A que contém 1 átomo coordenado com outros 6 átomos formando um hexágono regular com um átomo ao centro, e as camadas B e C que contêm 3 átomos formando um triângulo cada.

Note que as camadas B e C contêm o mesmo número de átomos, mas o triângulo por eles formado é obrigatoriamente empilhado de forma que não coincidem os vértices e também não coincidem com as posições dos centros dos átomos da camada A.

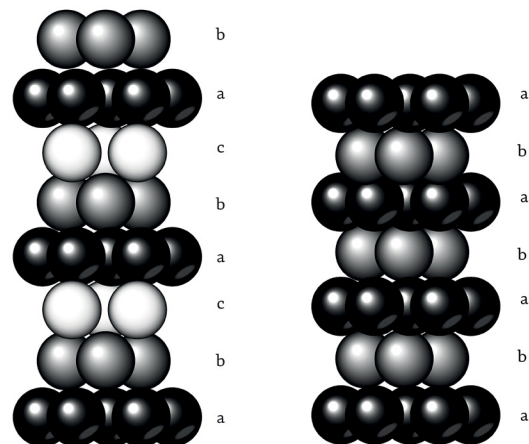


Figura 6.7 – Perspectivas das estruturas CFC e HC vistas paralelamente às camadas (111), mostrando o empilhamento ABC e AB

6.3 LOCALIZAÇÃO E DENSIDADE DOS SÍTIOS INTERSTICIAIS

Como descrito anteriormente, os dois sítios intersticiais presentes nas estruturas são os tetraedrais e os octaedrais, existentes entre as camadas empacotadas de oxigênio (ou outro ânion). Estes são os locais mais comuns dos cátions nas estruturas cerâmicas. Cada sítio é definido por um poliedro de coordenação formado entre duas camadas empacotadas, e não depende da configuração da terceira camada. Assim, como só depende de duas camadas, a configuração dos átomos de oxigênio ao redor dos cátions octaedrais

ou tetraedrais é independente se a estrutura é CFC ou HC. Dessa forma, podemos deduzir que as estruturas CFC e HC têm a mesma densidade de sítios octaedrais e tetraedrais.

A localização dos sítios intersticiais entre camadas A e B são ilustrados na Figura 6.8. Um sítio octaedral é definido pelos seis átomos: 3, 6, 7, b, c, f. Três dos átomos estão na camada A (3, 6, 7) e três na camada B (b, c, f).

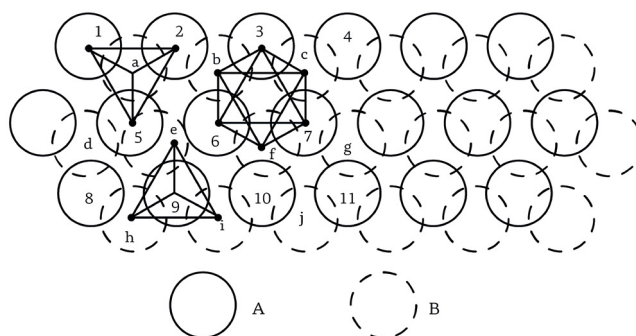


Figura 6.8 – Interstícios octaedrais e tetraedrais em duas camadas alternadas de átomos

Lembrando que um octaedro regular tem 8 lados e 6 vértices, em que seis átomos listados definem os vértices do octaedro, e que um tetraedro regular tem 4 lados e 3 vértices. Este interstício octaedral é logo acima e logo abaixo dos átomos das camadas A e B. Ele é alinhado com o átomo da terceira camada C, e não com o interstício octaedral das camadas seguintes se o arranjo é CFC, e alinhado com o interstício octaedral da camada subsequente se o arranjo é HC. Identificando os demais sítios octaedrais entre as camadas A e B, verificamos que os interstícios octaedrais formam um arranjo hexagonal, com um interstício octaedral no centro do hexágono, entre as camadas empacotadas. Esse arranjo hexagonal será importante posteriormente ao descrevermos as estruturas cristalinas de compostos que se empacotam na estrutura HC.

No caso de sítios tetraedrais, encontramos que existem dois diferentes tipos definidos pelas duas camadas de átomos empilhados. Um definido como tendo 3 átomos na camada A e um átomo na camada B (veja átomos marcados como 1, 2, 5 e a). O outro sendo definido por 3 átomos na camada B e 1 átomo na camada A (veja átomos marcados e, h, i e 9). Eles são idênticos, mas um apontado em direção oposta ao outro.

Assim como no caso dos interstícios octaedrais, haverá um arranjo hexagonal destes também, porém eles serão alternados, com um tetraedro adjacente ao outro apontando para direções opostas. Note que os centros geométricos dos sítios tetraedrais, diferentemente dos sítios octaedrais, não são exatamente no meio entre os planos de átomos, mas são ligeiramente mais próximos do plano que forma a base do tetraedro ($1/4$ da altura da base do tetraedro). Para todos os sítios tetraedrais o centro do tetraedro é exatamente acima ou diretamente abaixo do átomo em uma das camadas adjacentes de oxigênio, que é o átomo da ponta do tetraedro. Teremos alternadamente sítio tetraedrais apontando num sentido e no sentido oposto a cada camada de átomos.

6.4 POSIÇÃO DOS SÍTIOS INTERSTICIAIS NA CÉLULA UNITÁRIA

Vamos agora examinar a posição destes sítios intersticiais com relação à descrição convencional das células unitárias CFC e HC, que estamos mais acostumados a visualizar. A Figura 6.9 mostra a localização dos sítios octaedrais na estrutura CFC: Há um no centro do cubo e um no meio de cada aresta (marcados como O). O interstício octaedral mais fácil de ser visualizado é o do centro da célula CFC. São 4 átomos ao redor do centro e um átomo acima e

outro abaixo (6 átomos ao total), formando o octaedro. Os sítios octaédrais nas arestas são formados com os átomos das faces de três outras células unitárias adjacentes e mostrado na Figura 6.9.

A célula unitária CFC contém ao todo 4 átomos (cada átomo da face contribui com $1/2$ átomo para a célula, cada átomo da aresta com $1/4$, e cada átomo do canto com $1/8$), dado pelo cálculo: $(1/2 \cdot 6) + (1/4 \cdot 12) + (1/8 \cdot 8)$. O número total de sítios octaédrais também é 4, dado pelo cálculo: $(1/2 \cdot 12) + (1/4 \cdot 12) + (1/8 \cdot 8) + 1$ (átomo central). Portanto, a razão de sítios octaédrais por átomos em uma estrutura CFC é 1:1.

A figura 6.10 mostra a localização dos sítios tetraedrais na estrutura CFC. Há um em cada canto do cubo, coordenado com o átomo do canto e três átomos das faces. Cada canto da célula unitária forma, portanto, um interstício tetraedral, marcados na figura 6.10 como T, num total de 8. Assim, em cada célula unitária teremos o dobro de interstícios tetraedrais do que o número de átomos (8:4). Portanto, a razão de sítios tetraedrais por átomos em uma estrutura CFC é 2:1.

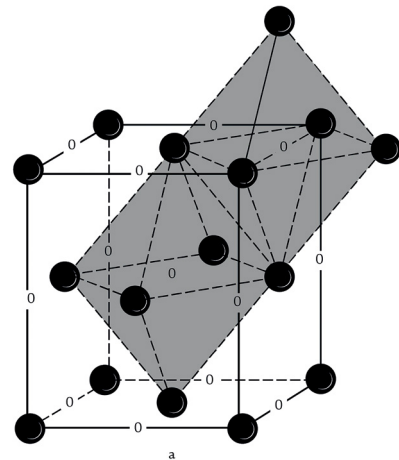


Figura 6.9 – Sítios octaédrais da célula CFC, marcados com a letra O

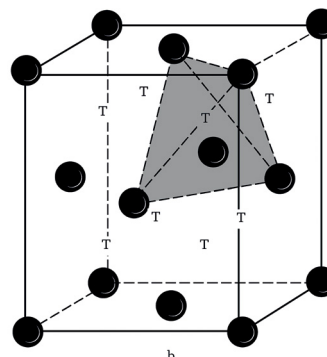


Figura 6.10 – Sítios tetraedrais da célula CFC, marcados com a letra T

Como dito anteriormente, a densidade de sítios octaedrais e tetraedrais é a mesma para as células CFC e HC. Na figura 6.11, a localização de cada tipo de sítio intersticial na célula HC é mostrada para uma célula unitária que é $1/3$ do tamanho da convencionalmente apresentada. As posições intersticiais são mais difíceis de serem visualizadas do que na célula CFC.

Temos, na figura 6.11, 2 sítios tetraedrais contidos inteiramente na célula acima e abaixo da camada intermediária de átomos, e dois em cada aresta vertical que contribuem com $1/4$ de interstício para cada célula. O número total é, portanto, 4 sítios tetraedrais por célula, calculado por: $2 + (8 \cdot 1/4)$. Os interstícios tetraedrais das arestas verticais podem ser melhor visualizados na célula unitária HC convencional. A base dos tetraedros das faces é formado pelos 3 átomos internos da célula. As pontas dos tetraedros serão os átomos centrais da face superior e da face inferior da célula.

Dessa forma, cada átomo no canto da célula unitária contribui com $1/8$ de átomo para a célula. Calculando o número de átomos por célula, teremos: $1 + (8 \cdot 1/8) = 2$. Desde que a célula contenha 2 átomos, a razão de sítios tetraedrais para átomos é, assim como na estrutura CFC, 2:1.

Existem também 2 sítios octaédrais por célula unitária, situados dentro da célula unitária, como mostrado na Figura 6.11, que são formados pelos 3 átomos centrais da célula HC e 3 átomos das faces basais que formam triângulos de orientação inversa ao triângulo central (Figura 6.12). Com isto, a razão sítio octaedral por átomo é, assim como na estrutura CFC, 1:1.

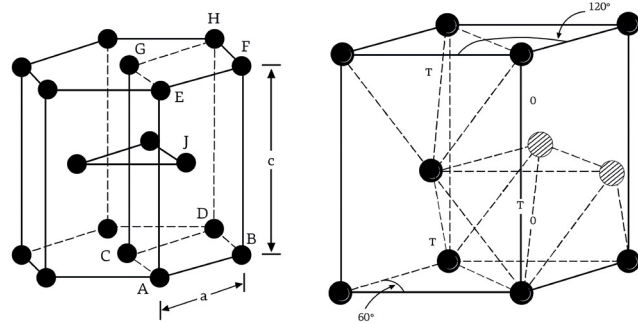


Figura 6.11 – Célula unitária hexagonal compacta (HC) e localização dos sítios tetraedrais (T) e octaedrais (O) na célula HC (1/3 da célula unitária anterior)

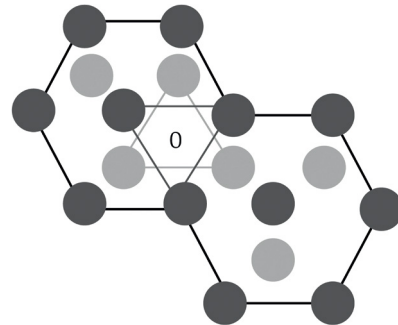


Figura 6.12 – Posição do interstício octaedral (O) visualizado por meio da vista do plano basal de duas células HC. Em preto, átomos basais (camada A), e em cinza, átomos internos à célula HC (camada B). Note os triângulos equiláteros invertidos que formam o interstício octaedral (O)

Na Figura 6.13, temos a distribuição de sítio octaédrais e tetraédrais a partir da vista do plano basal da estrutura HC. Tanto sítios octaédrais quanto sítios tetraédrais formam distribuições hexagonais com um interstício ao centro. Somente metade dos sítios tetraédrais estão marcados, uma vez que existem posições tetraédrais abaixo de cada átomo.

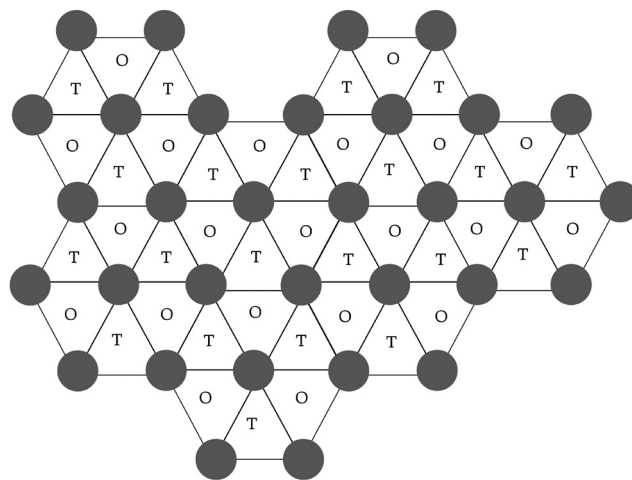


Figura 6.13 – Distribuição de sítios octaédrais e tetraédrais em vista basal de uma estrutura HC, mostrando apenas uma camada de átomos e camada adjacente de interstícios

6.5 ESTABILIDADE DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS IÔNICAS

Além das questões geométricas para a formação das estruturas cristalinas cerâmicas, devemos entender a questão da estabilidade energética: Por que os átomos preferem se agrupar em um cristal iônico a permanecerem como moléculas isoladas?

Energeticamente, existe diferença entre a energia das moléculas separadas e as agrupadas em um cristal. A constante de Madelung é a definição da energia de uma estrutura cristalina com relação ao mesmo número de moléculas isoladas. Além disso, a energia de uma ligação iônica entre um par de átomos pode ser descrita, como sabemos, por dois termos: um é a atração coulombiana e a segunda é a repulsão, que se torna forte a pequenas distâncias. Entre dois íons de carga Z_1e e Z_2e , respectivamente, onde e é a carga do elétron e Z_1 e Z_2 a valência dos íons, a energia de interação terá a forma:

$$E = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 D_{ij}} + \frac{B_{ij}}{D_{ij}^n}$$

onde ϵ_0 é permissividade do vácuo, B_{ij} é uma constante empírica, D_{ij} é a separação interatômica e o expoente n tem um valor de aproximadamente 10. Existe uma distância de separação entre os átomos D_0 dada pela soma dos raios do cátion e do ânion na qual a energia total é mínima, denotada por E_0 . Isso é válido para uma única molécula iônica, formada por um cátion e um ânion. Considere, agora, um cristal composto de N moléculas e não mais apenas uma. Como moléculas separadas, a energia total seria NE_0 . Para que o cristal destas moléculas se forme e seja estável, a energia tem de ser menor do que NE_0 . A energia de interação do cristal é obtida somando as interações de cada dos $2N$ íons no cristal com cada íon no cristal (e dividindo por 2 para descontar as interações contadas em duplicidade entre íons i e j). Esta soma inclui interações entre íons de mesma carga para os quais a energia é repulsiva, assim como para íons de cargas opostas, para as quais a energia é atrativa. Para um cristal com N moléculas, desta forma teremos:

$$E_c = N \sum_i \left[\frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 D_{ij}} + \frac{B_{ij}}{D_{ij}^n} \right]$$

A equação pode ser reescrita de forma a permitir somar os termos separados. Para um composto de fórmula MX, em que a valência do cátion é Z_c e a valência do ânion é Z_a , e a separação entre íons como $D_{ij} = X_{ij} D_0$, onde D_0 é a separação mínima possível (a soma dos raios iônicos, $D_0 = R_a + R_c$), teremos:

$$E_c = N \left[\alpha \frac{Z_c Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 D_0} + C \right]; C = \sum_{ij} \frac{B_{ij}}{D_0 D_{ij}^n}$$

Onde α é soma das interações eletrostáticas, dada por:

$$\alpha = -\sum_i \frac{(Z_i / |Z_i|)(Z_j / |Z_j|)}{X_{ij}}$$

Denominada constante de Madelung, ela representa a energia eletrostática do cristal com relação ao mesmo número de moléculas isoladas. Esta relação matemática, na forma descrita, somente é verdadeira para cristais do tipo MX, tendo em vista que ela foi calculada para este tipo de cristal. Na Tabela 6.2, são mostrados os valores da constante de Madelung para algumas estruturas iônicas cristalinas MX. Observamos que a energia eletrostática do cristal pode ser muito menor do que a energia da soma dos pares de íons. Além disso, notamos que as diferenças entre algumas estruturas são relativamente pequenas.

Quando a diferença de energia entre dois diferentes tipos de estrutura de mesma estequiometria é pequena e existe a neutralidade de cargas, pode ocorrer polimorfismos, onde um composto pode ter mais de uma estrutura. É importante observar que o valor da constante de Madelung é negativa; portanto, quanto maior o valor, menor é a energia da estrutura. Ou seja, a estrutura mais estável na tabela seria a estrutura do coríndon. Não apenas questões energéticas estão envolvidas na formação das estruturas cristalinas, como veremos a seguir.

Tabela 6.2 Constante de Madelung para estruturas de cristais iônicos MX

Estrutura	a
Sal de Rocha	1,748
Cloreto de Césio	1,763
Blenda de Zinco	1,638
Wurtzita	1,641
Fluorita	2,519
Corindon	4,04

6.6 REGRAS DE PAULING

A constante de Madelung, por si só, não permite a predição de estruturas cristalinas. As regras de Pauling são um grupo de cinco itens que permitem entender como estruturas iônicas conhecidas satisfazem os outros requisitos para explicar determinadas estruturas cristalinas, sendo estes geométricos e de neutralidade elétrica. Inversamente, podemos usá-las para prever a estrutura em que um composto preferencialmente irá se cristalizar. As regras de Pauling tratam os íons como esferas rígidas, o que não é uma verdade. Além disso, o raio iônico varia de composto para composto, e eles tendem a variar mais fortemente com o estado de valência do íon e o número de íons vizinhos de carga oposta. O tamanho do íon aumenta com a diminuição da valência (elétrons adicionados) e aumenta com o aumento do número de coordenação.

6.7 REGRAS DE PAULING

REGRA 1

Esta é uma regra geométrica e diz que cada cátion será coordenado por um poliedro de ânions, sendo o número de ânions determinado pelo tamanho relativo dos cátions e ânions. Vide como determinar o número de coordenação do cátion no Capítulo 4, figura 4.3.

A maior esfera que pode ser colocada em um interstício tetraedral e octaedral de uma estrutura CFC e HC, quando todos os átomos estão se tocando, pode ser calculado como sendo 0,225 e 0,414 vezes o raio do átomo da estrutura compacta. Ou seja, o interstício octaedral permite inserir uma esfera com praticamente o dobro do tamanho de um interstício tetraedral. O preenchimento de um interstício por um cátion menor do que este tamanho característico tende a ser instável (instável não quer dizer que não ocorra!). Uma configuração é obtida quando o cátion é grande ou pouco maior do que esta dimensão característica, como mostrado na figura 6.14.

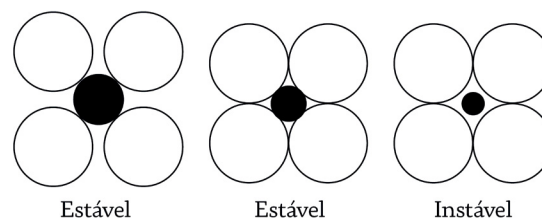


Figura 6.14 – Configurações estáveis e instáveis de cátions em um empacotamento

Podemos determinar, pela razão de raios do cátion e ânion, o maior poliedro para que o cátion possa preencher completamente o interstício. Esta é, então, a unidade estrutural mais propícia, geometricamente, a se formar. Quando a razão de raios é menor do que

o valor crítico determinado geometricamente, a próxima configuração com menor número de coordenação torna-se preferida. Lembre-se que o raio efetivo muda quando muda o número de coordenação.

Exceções à primeira regra de Pauling existem e não são poucas. Isto ocorre porque os íons não são realmente esferas rígidas, mas sim deformáveis. Além disso, os requisitos de neutralidade elétrica podem resultar em um número de coordenação diferente do previsto. Ligações com características covalentes e metálicas tendem a encurtar as distâncias interatômicas em comparação com ligações altamente iônicas. Por fim, configurações de coordenação instáveis podem eventualmente ocorrer.

REGRA 2

O poliedro de coordenação possui arranjo tridimensional de modo a preservar a neutralidade de carga. Como o cátion, ou ânion, está em uma estrutura tridimensional e ele não se liga mais a um único átomo, e sim aos vários átomos do poliedro ao qual ele está coordenado, a valência será dividida pelo número de átomos a que ele está ligado. A “força da ligação” é a valência do íon dividida pelo seu número de coordenação. Em compostos contendo vários átomos, um ânion pode ser coordenado por mais do que um tipo de cátion, o que leva a cada cátion ter uma força de ligação diferente, mas a soma de todas as forças de ligação ao ânion deve ser igual à sua valência. O cálculo da contribuição da força de ligação para a neutralidade local deve ser feito com relação ao cátion e ao ânion, e deve satisfazer a eletroneutralidade para ambos.

REGRA 3

O poliedro de coordenação prefere ligações entre poliedros, partilhando preferencialmente cantos em vez de arestas, e arestas

em vez de faces. Esta regra visa maximizar a distância entre cátions, o que contribui para minimizar a repulsão eletrostática.

REGRA 4

A regra 4 torna-se mais importante quando o número de coordenação é pequeno ou a valência do cátion é alta. Esta regra também é baseada na diminuição da repulsão eletrostática entre os pares de cátions.

REGRA 5

Estruturas simples e simétricas são preferidas a estruturas com arranjo complicado.

6.8 ESTRUTURAS CERÂMICAS CRISTALINAS

A Tabela 6.3 mostra compostos para cada tipo de estrutura cristalina, sendo que a maioria das estruturas são baseadas nas estruturas CFC e HC, que serão discutidas a seguir.

Tabela 6.3 - Exemplos de estruturas cerâmicas cristalinas

Estrutura	Estequiometria	Empacotamento do Ânion	Coordenação M e X	Exemplos
Sal de Rocha	MX	CFC	6;6	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, BaO, MnO, NiO, BaO
Blenda de Zinco	MX	CFC	4;4	ZnS, BeO, SiC(3C), GaAs, BN
Wurtzita	MX	HC	4;4	ZnO, ZnS, SiC(2H)
Arseneto de Níquel	MX	HC	6;6	NiAs, FeS, FeSe, CoSe

Estrutura	Estequiometria	Empacotamento do Ânion	Coordenação M e X	Exemplos
Fluorita	MX_2	CS	8:4	CaF_2 , ZrO_2 , UO_2 , PuO_2 , ThO_2
Antifluorita	M_2X	CFC	4:8	Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O
Cloreto de Césio	MX	CS	8:8	$CsCl$, $CsBr$, CsI
Rutilo	MX_2	HC	6:6	TiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , NbO_2 , MnO_2 , GeO_2

6.8.1 ESTRUTURAS CFC

Sal de Rocha

A estrutura sal de rocha é a mais simples de ser compreendida e, a partir dela, vamos aumentando a complexidade para entendermos as demais estruturas.

Essa estrutura consiste em um reticulado CFC de ânions, onde devemos preencher ou todos os sítios octaédrais ou metade dos sítios tetraédrais para manter a estequiometria. No caso, todos os sítios octaédrais estão preenchidos por cátions, uma vez que a relação de raios iônicos, em nanômetros, será $0,102/0,181 = 0,563$, com coordenação 6 (vide figura 4.3, Capítulo 4). Mesmo que utilizemos o valor de raio iônico do sódio como sendo 0,124 nanômetros (coordenação 9), a razão de raios iônicos será 0,685, o que nos dá novamente um valor na faixa da coordenação 6. Já que a razão de sítios octaédrais para átomos é de 1:1 e que a razão de raios corrobora a coordenação octaedral, compostos desta estrutura devem ter uma estequiometria MX . A figura 6.15 mostra a célula unitária da estrutura sal de rocha.

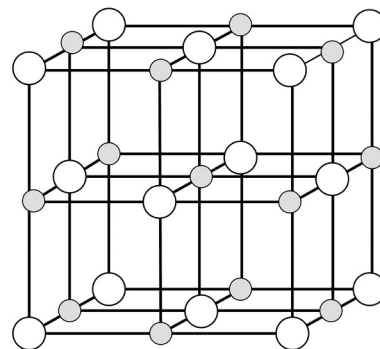


Figura 6.15 – Estrutura cristalina do cloreto de sódio (sal de rocha)

Para melhor visualizar e compreender as posições dos átomos, é útil examinar planos cristalográficos específicos. A Figura 6.16 mostra o plano (110) da estrutura sal de rocha, plano diagonal do cubo, no qual a linha de cátions corresponde à linha de sítios octaédrais na metade da altura da célula unitária. Neste plano, também temos sítios tetraedrais não ocupados nas alturas $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do parâmetro de rede. Note que a ocupação simultânea dos sítios tetraedrais e octaédrais colocariam dois cátions em proximidade, sem ânions entre eles, sendo um arranjo eletrostaticamente não favorável.

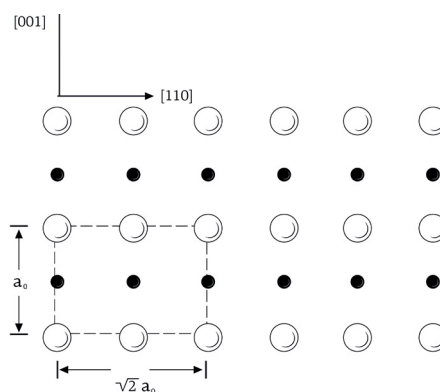


Figura 6.16 – Plano (110) da estrutura sal de rocha, mostrando posições de ânions e cátions. Note que, na altura e largura, temos o plano de 2 células unitárias para melhor visualização

Antifluorita e Fluorita

As estruturas antifluorita e fluorita serão explicadas conjuntamente, uma vez que elas diferem apenas pela posição de cátions e ânions que são invertidas com relação ao posicionamento de rede ou de interstício.

Na estrutura anterior, sal de rocha, todos os sítios tetraedrais são preenchidos, o mesmo ocorrendo nas estruturas antifluorita e fluorita. Desde que exista o dobro de sítios tetraedrais com relação ao número de átomos, a estequiometria pode ser M_2X . Exemplos incluem óxidos alcalinos como Li_2O , Na_2O , Rb_2O , K_2O . Eles cristalizam na estrutura antifluorita, que é uma estrutura similar à estrutura da fluorita (CaF_2), mas com as posições de cátion e ânions invertidas e estequiometria M_2X e não MX_2 . A figura 6.17 mostra uma célula unitária da estrutura antifluorita do composto Li_2O , em que todos os sítios tetraedrais são ocupados pelo íon Li .

O lítio pode ter coordenações 4 e 6, com raios iônicos 0,059 e 0,076 nanômetros, respectivamente. O oxigênio pode ter coordenação 4, 6 e 8, com raios iônicos 0,198, 0,142 e 0,149 nanômetros, respectivamente. A razão de raios Li/O permite tanto a coordenação 4 (tetraedral) como a coordenação 6 (octaedral). No entanto, são encontrados mais Li em posições tetraedrais do que em posições octaedrais.

A força de ligação é $\frac{1}{4}$, então a coordenação do Li^{+1} ao redor de cada oxigênio deve ser oito ($8 \times \frac{1}{4} = 2$). Se examinarmos a Figura 6.17, essa coordenação é verificada. A conectividade do tetraedro é por compartilhamento de arestas, com cada tetraedro compartilhando dois de seus oxigênios com o tetraedro vizinho (segunda regra de Pauling).

A estrutura fluorita é denominada para o mineral fluorita, CaF_2 . Óxidos com a estrutura da fluorita, particularmente ZrO_2 e UO_2 , têm grande importância tecnológica. A estrutura é baseada na estrutura CFC de cátions com todos os interstícios tetraedrais preenchidos com ânions. Isso pode ser visto simplesmente revertendo as posições de cátions e ânions na Figura 6.17.

Usando ZrO_2 como exemplo, a força de ligação de cada cátion é $+4/8$. Com 4 cátions ao redor de cada ânion, a soma das forças de ligação é $4 \cdot (4/8) = 2$, que corresponde ao módulo da valência do ânion. A força da ligação de um ânion é $-2/4$, e cada cátion é coordenado por oito ânions, resultando em uma soma de $8 \cdot (2/4) = 4$, que é o mesmo valor do módulo da valência do cátion.

O zircônio pode ter coordenações 6 e 8, com raios iônicos 0,072 e 0,084 nanômetros, respectivamente. Já o oxigênio pode ter coordenação 4, 6 e 8, com raios iônicos 0,198, 0,142 e 0,149 nanômetros, respectivamente. A razão de raios O/Zr permite a coordenação 4 (tetraedral) somente para a relação $0,072/0,198 = 0,364$, enquanto outras razões de raios permitem a coordenação 6 (octaedral), que é a encontrada.

Note também que existe um grande sítio octaedral no centro de cada célula unitária de fluorita, de tamanho 0,414 do tamanho do átomo da rede (Zr^{+4}), ou aproximadamente 0,035 nanômetros de diâmetro. Na verdade, o tamanho do interstício octaedral é maior em virtude do tamanho dos átomos de oxigênio no sítio tetraedral que expandem a estrutura. O plano (110) da estrutura fluorita (plano diagonal do cubo) é mostrado na figura 6.18, em que o sítio octaedral, na metade da altura e os ânions em $1/4$ e $3/4$ ao longo altura, na direção [001] pode ser visto. Perceba que os átomos da face da estrutura CFC não estão no plano (110) e não são mostrados.

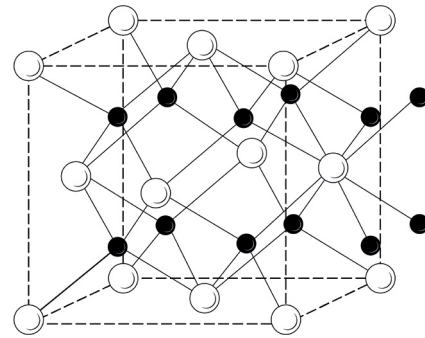


Figura 6.17 - Estrutura antifluorita/fluorita

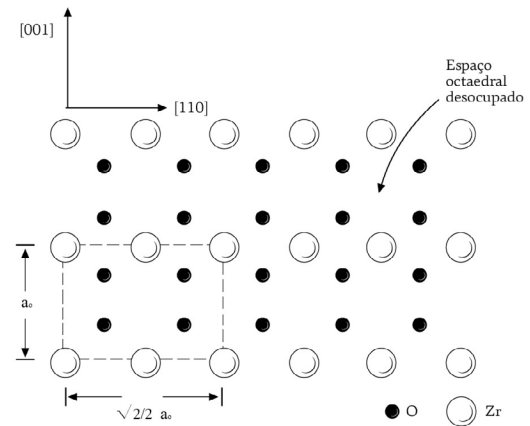


Figura 6.18 - Plano (110) da estrutura fluorita

Blenda de Zinco

Óxidos e sulfetos (como ZnO , ZnS e BeO) de cátions de menor raio ($\text{Zn} = 0,060 \text{ nm}$; $\text{Be} = 0,027 \text{ nm}$) tendem a formar a estrutura de coordenação tetraédral. Em contraste com a estrutura de sal de rocha em que 100% dos sítios octaédrais estão preenchidos, aqui precisamos apenas preencher 50% dos sítios

tetraedrais com o cátion divalente para satisfazer a estequiometria MX. Os sítios tetraedrais são preenchidos em cantos opostos do cubo, metade deles, de modo a obter a máxima separação dos cátions, conforme a 3ª e 5ª regras de Pauling. A estrutura resultante é mostrada na Figura 6.19, com quatro ânions coordenando cada cátion. A força de ligação é, portanto, $+2/4$. Também cada ânion é coordenado por quatro cátions, com força de ligação $-2/4$. Então, a soma das forças de ligação ao ânion é 2 e satisfaz a eletroneutralidade. O poliedro de ânions tetraédrico compartilha apenas cantos nesta estrutura.

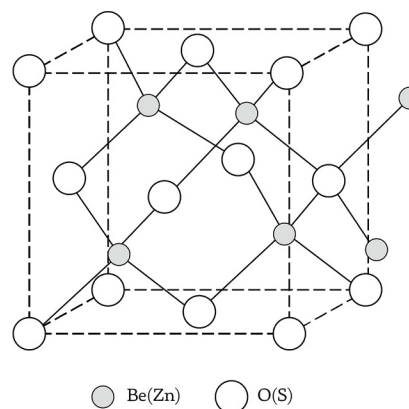


Figura 6.19 - Estrutura da blenda de zinco (sulfeto de zinco)

Muitos compostos covalentes cristalizam na estrutura do sulfeto de zinco (SiC, AsGa), mas por razões diferentes dos argumentos eletrostáticos das regras de Pauling. A estrutura sulfeto de zinco é um tipo de estrutura de SiC, porque a ligação covalente entre Si e C resulta dos orbitais sp^3 hibridizados e possuem direção tetragonal. Se tivermos todos os átomos da estrutura do sulfeto de zinco como sendo somente carbono (C), obtemos a estrutura do diamante cúbico (Figura 6.20), que é a mesma para Si e Ge.

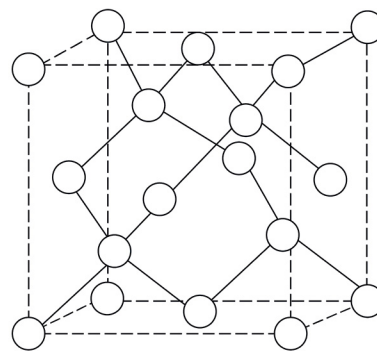


Figura 6.20 – Estrutura cristalina do diamante

Perovskita

Muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 com cátions A e B de tamanhos bastante diferentes cristalizam na estrutura perovskita. A estrutura CFC é formada pelos átomos de oxigênio e pelo maior dos cátions, o A. O cátion B, menor, ocupa o sítio intersticial octaédrico e tem apenas oxigênios como vizinhos. A família das perovskitas inclui muitos titanatos aplicados como cerâmicas eletrônicas, como $CaTiO_3$ (que é o mineral perovskita), $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ e $PbZrO_3$.

O $BaTiO_3$, mostrado na Figura 6.21, por exemplo, tem um número de coordenação 12 para o Ba. A força de ligação do Ba e do Ti são $+2/12$ e $+4/6$, respectivamente. Cada O é coordenado por quatro Ba e dois Ti. A segunda regra de Pauling é satisfeita pela soma das ligações $4(+2/12) + 2(+4/6) = +2$, de mesmo módulo que a valência do oxigênio. O octaedro compartilha cantos com cada outro octaedro. No $BaTiO_3$, o octaedro de oxigênios coordenando o Ti é maior do que o necessário, onde o íon Ti é instável pela primeira regra de Pauling, sendo o titânio facilmente deslocado da posição central do cristal, criando um dipolo elétrico permanente suscetível a campos elétricos alternados, motivo pelo qual o $BaTiO_3$ é utilizado em capacitores cerâmicos.

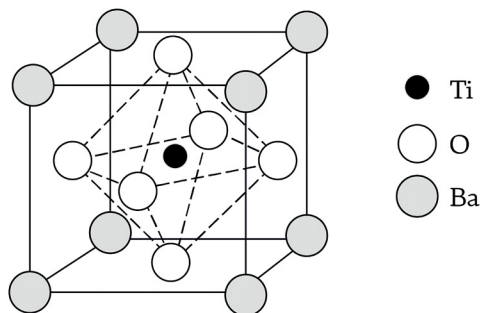


Figura 6.21 – Posições dos íons em uma estrutura perovskita de BaTiO_3

Espinélio

A estrutura espinélio é baseada no reticulado compacto de oxigênios do tipo CFC com frações dos sítios octaédrais e tetraédrais preenchidos. Compostos de estequiometria AB_2O_4 em que os cátions A e B são divalentes e trivalentes, respectivamente, ($\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) formam como espinélios. A célula unitária do espinélio contém oito oxigênios com metade dos sítios octaédrais e um oitavo dos sítios tetraédrais ocupados. Em um espinélio normal, com MgAl_2O_4 (o mineral espinélio), o cátion B^{3+} ocupa metade dos sítios octaédrais; e os cátions A^{2+} , um oitavo dos sítios tetraédrais. A força de ligação de A é, portanto, $+2/4$ e de B $+3/6$. Para satisfazer a neutralidade de carga, cada oxigênio é coordenado por três cátions octaédrais e um cátion tetraedral. Esta estrutura é mostrada na Figura 6.22, a descrição tridimensional. Na verdade, a maioria dos espinélios são desordenados, com mudanças dos cátions A e B.

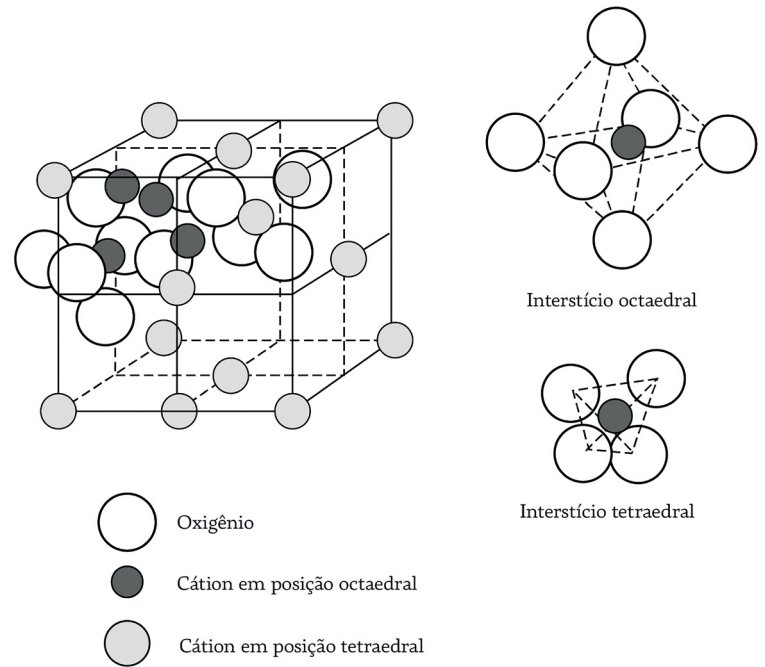


Figura 6.22 – Estrutura do espinélio.

6.8.2 ESTRUTURAS HC

Wurtzita

A estrutura da Wurtzita é a estrutura HC mais simples de ser compreendida e, a partir dela, aumentaremos a complexidade para compreendermos as demais estruturas.

A estrutura da Wurtzita, ou do ZnO , MX , é baseada na estrutura compacta HC, com metade dos sítios tetraedrais ocupados por cátions e, portanto, o número de coordenação de cada íon é 4. Existem duas orientações dos sítios tetraedrais nas camadas densamente empacotadas de ânions, sendo uma invertida em relação à

outra. Cada orientação forma um arranjo hexagonal quando visualizada pela face da base ou do topo do prisma (face basal), como pode ser melhor observada na Figura 6.23.

Podemos preencher metade dos sítios tetraédricos com máxima separação, preenchendo apenas tetraedros de uma orientação. Se preenchêssemos os tetraedros de orientação opostas, os cátions estariam mais próximos. Isto é mostrado na célula unitária da estrutura wurtzita na figura 6.23, na qual todos os sítios tetraédricos têm a mesma orientação. O número de coordenação dos ânions ao redor dos cátions e dos cátions ao redor dos ânions é 4, como na estrutura do sulfeto de zinco, assim a estrutura wurtzita também satisfaz a segunda regra de Pauling de eletroneutralidade. Na célula unitária da wurtzita, as interconexões dos tetraedros ocorrem nos cantos dos tetraedros.

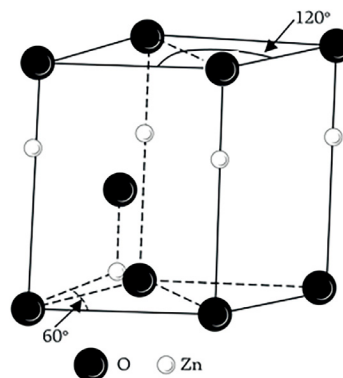


Figura 6.23 – Célula unitária da estrutura Wurtzita (MX)

Coríndon

A estrutura do coríndon, nome do composto Al_2O_3 , também referida como óxido de alumínio, alumina ou safira (utilizada para o monocristal). Outros compostos da estrutura do coríndon incluem Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 e V_2O_3 . A ilmenita (FeTiO_3) e o niobato

de lítio (LiNbO_3) possuem estruturas similares ao coríndon. Dessa forma, baseado na estequiometria destes compostos, com 2 cátions e 3 ânions, os cátions com coordenação octaédrica devem preencher dois terços dos sítios. A localização dos sítios octaédrais entre as duas camadas de íons oxigênio é mostrada na Figura 6.24, similar ao apresentado na Figura 6.13.

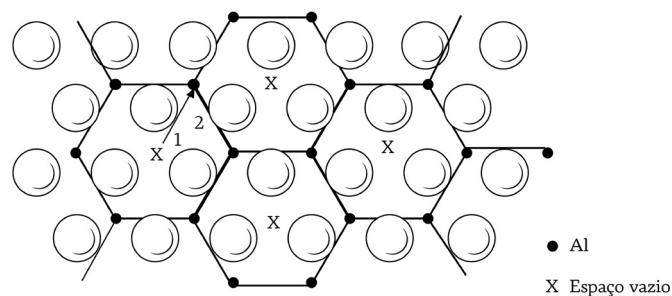


Figura 6.24 – Preenchimento de 2/3 dos sítios octaédrais. Vista do plano basal, onde apenas uma camada de ânions e a camada inferior de interstícios octaédrais são mostrados

Estes sítios octaédrais formam um arranjo hexagonal. Os dois terços ocupados por íons alumínio são mostrados como círculos negros e um terço permanece com sítios octaédrais vazios marcados com X. A próxima camada de cátions tem a mesma configuração hexagonal, mas a posição vazia é deslocada de um interstício, na direção do vetor 1 da Figura 6.24. Após outra camada de oxigênio, uma terceira camada de cátions é colocada, agora deslocada pelo vetor marcado 2. Após mais outra camada de oxigênio, a posição inicial do interstício vazio é retomada, e assim sucessivamente.

Se tomarmos um plano vertical, normal ao plano do papel, em que se visualize as posições intersticiais e o plano de oxigênios, ou seja, dois planos, teremos o arranjos dos íons, como mostrados na Figura 6.25. Os sítios octaédrais perpendiculares ao plano basal do coríndon alternam-se, tendo dois sítios ocupados e um vazio.

Pode-se visualizar melhor esta alternância de posições preenchidas ou não por cátions, como um triângulo contendo 2 cátions nas pontas e uma ponta não preenchida. Ao girar o triângulo para a esquerda, teremos alternadamente, partindo de uma posição preenchida e uma não, no plano visualizado, $\bullet$ x, x $\bullet$, $\bullet$ $\bullet$, $\bullet$ x, x $\bullet$, $\bullet$ $\bullet$, $\bullet$ x, ... e assim por diante, o que reproduz as posições dos cátions da figura 6.24. São necessárias 3 camadas antes da estrutura se repetir.

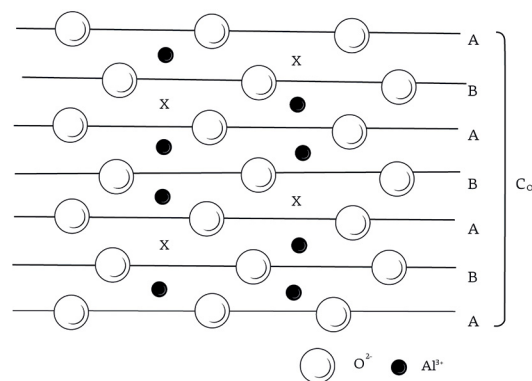


Figura 6.25 - Plano vertical ao plano basal da estrutura da alumina

Aplicando a segunda regra de Pauling a esta estrutura, encontramos que a força de ligação para os cátions coordenados octaetricamente é $+3/6$. Na figura 6.25, podemos ver que cada íon oxigênio tem três sítios octaetricais acima e abaixo. Já que apenas dois dos três estão ocupados, o número total de cátions ao redor do oxigênio é quatro. Isto satisfaz a segunda regra, uma vez que a soma é $4(+3/6) = +2$, que é mesmo módulo da valência do oxigênio, comprovando a eletroneutralidade da estrutura.

Ilmenita

Ilmenita é o composto de titanato de ferro, FeTiO_3 . Outros compostos tipo ABO_3 , em que A e B preferem coordenação octaetrica,

podem também ter este tipo de estrutura. Como na alumina, dois terços dos sítios octaédrais são preenchidos, neste caso por uma substituição por Fe e Ti de Al. Os dois terços do arranjo mostrado na Figura 6.25 é mantido, mas com camada de cátions alternantes ocupados por Fe e Ti, e não mais Al. Assim, pode-se visualizar melhor esta alternância de posições preenchidas ou não por cátions e com alternância de átomos Fe e Ti, como um triângulo contendo os 2 cátions nas pontas e uma ponta não preenchida, e girando o triângulo para a esquerda a cada camada. O arranjo vertical dos átomos é mostrado na Figura 6.26, e requer uma sequência de seis camadas de cátions antes de a estrutura ser repetida. Aplicando a segunda regra de Pauling, encontramos que a força de ligação do Fe é $+2/6$ e que para o Ti é $+4/6$. O oxigênio é coordenado por dois íons Fe e dois íons Ti. A força de ligação total será $2(+2/6) + 2(+4/6) = +2$ é igual ao módulo da valência do oxigênio, satisfazendo a regra de Pauling de eletroneutralidade da estrutura.

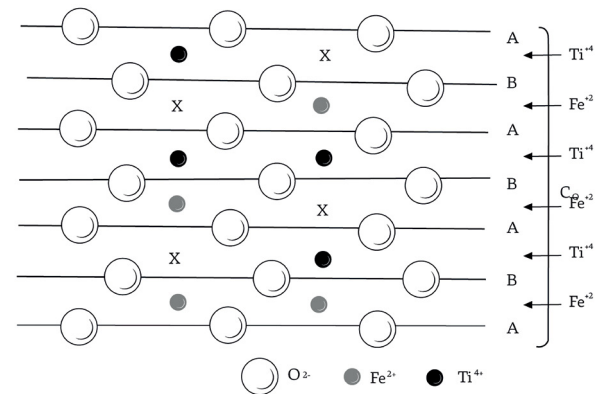


Figura 6.26 – Estrutura da ilmenita no plano vertical ao plano basal da estrutura, mostrando dipolos entre as camadas, que são anulados pela orientação alternada destes

Niobato de Lítio

LiNbO_3 é outro derivado da estrutura da alumina, onde há novamente uma substituição por Li e Nb do Al. Novamente, cada camada tem dois terços dos sítios octaédrais preenchidos por igual número de íons Li e Nb, como mostrado na Figura 6.27. O Li e o Nb alternam-se no plano, de modo que os cátions não ocupam sítios adjacentes, de modo diferente ao Fe e Ti na ilmenita, que se alternam em planos diferentes e não no mesmo plano. No plano vertical, encontramos um arranjo similar, mas não idêntico, do da ilmenita. Em cada par dos sítios octaédrais ocupados há um Li e um Nb. O outro interstício não é preenchido. As forças de ligação do Li e Nb são $+1/6$ e $+5/6$, respectivamente, e cada íon oxigênio é coordenado por dois de cada átomo de cada tipo, $2(+1/6) + 2(+5/6) = +2$, satisfazendo a regra de neutralidade de carga.

Cada par de Li-Nb na Figura 6.27 é orientado na mesma direção, diferente da ilmenita, em que os pares Fe-Ti tem direções alternadas por estarem em planos diferentes. Devido à distribuição do par Li-Nb, existe um dipolo elétrico para cada um dos pares na estrutura, produzindo um cristal ferroelétrico com polarização permanente. A anisotropia na estrutura também produz birrefringência, devido ao índice de refração diferentes em cada plano. O niobato de lítio é um material para equipamentos eletro-ópticos.

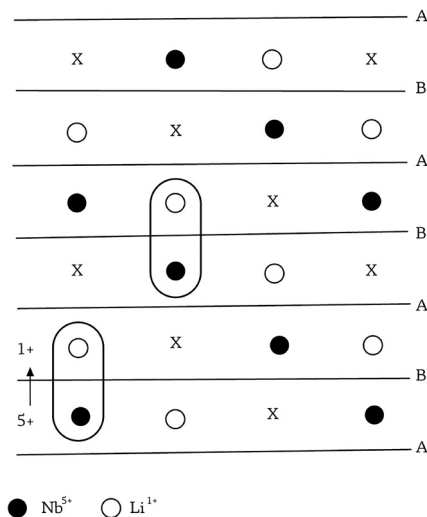


Figura 6.27 - Distribuição de cátions no LiNbO_3 , mostrando a forte orientação do dipolo entre Li^{+1} e Nb^{+5} e que não possui dipolos em sentido contrário

Rutilo

O rutilo (TiO_2) tem a estrutura baseada no empacotamento de íons oxigênio numa estrutura quase-HC. No caso do TiO_2 , preenchemos metade dos sítios octaédrais pelo preenchimento completo de filas diagonais, como mostrado na Figura 6.28. Qualquer fila paralela tem, então, metade dos sítios octaédrais ocupados. A camada seguinte de sítios octaédrais está sobre os sítios octaédrais vazios. Ou seja, os sítios preenchidos de átomos de Ti estão diretamente acima dos vazios, e esses estão diretamente sobre os preenchidos, alternando-se em uma sequência repetida. Entretanto, a estrutura não é exatamente HC devido à distorção provocada pelos íons altamente carregados Ti^{+4} .

É possível ver que a estrutura tetragonal tem diagonais com sítios octaédrais preenchidos e diagonal paralela com sítios octaédrais vazios. Este tipo de arranjo resulta em propriedades de difusão

diferente, dependendo da direção, de alguns cátions no rutilo. Cátions pequenos são capazes de difundir intersticialmente através dos sítios octaédrais vazios, difundindo muito mais rápido na direção diagonal do que na direção paralela ou mesmo na direção diagonal reversa à linha diagonal de interstícios vazios.

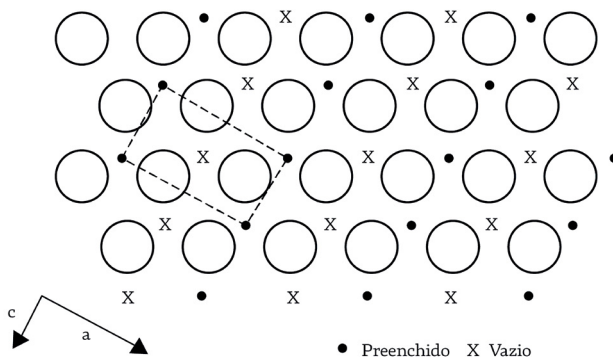


Figura 6.28 – Sítios octaédrais semipreenchidos diagonalmente do rutilo

6.3 POLIMORFISMO

As regras de Pauling, principalmente pela coordenação a partir da razão de raios e o princípio de neutralidade eletrostática, permitem prever a estrutura de um mineral, mas não prevê exatamente a posição espacial, não sendo, portanto, uma única solução.

Uma substância cristalina é capaz de existir em um certo número de diferentes formas cristalinas, dependendo da temperatura, da pressão e da presença de impurezas. A zircônia, ZrO_2 , como discutido anteriormente, tem estrutura cúbica da fluorita, mas na verdade existem ainda três formas cristalinas distintas ou polimórficas deste componente. Estas formas são as das fases cúbica, tetragonal e monoclinica (Figura 6.29), nas quais a simetria dos cristais diferem,

mas o número de coordenação dos íons da rede não diferem. Transformações entre as diferentes fases neste sistema podem ocorrer pelo deslocamento dos átomos, e são conhecida como **inversões** (em inglês, *displacive transformation*). Outras transformações de fase requerem quebra de ligações e rearranjo iônico e são conhecidas como **conversões** (em inglês, *reconstructive transformation*).

As **inversões** ocorrem instantaneamente e de forma reversível, envolvendo pouca mudança estrutural. Neste tipo de transformação ocorre apenas distorção das ligações, de modo que a simetria será mudada, com a estrutura não sofrendo rompimento de ligações. A transformação ocorre quando a temperatura (ou pressão) é alcançada, sendo completada em poucos segundos ou até menos do que isso. A transformação é reversível e a diferença de energia entre as estruturas é pequena, o que explica a rapidez com que ocorre. A transformação se inicia em temperatura ligeiramente maior no aquecimento do que no resfriamento, sendo que ela não se inicia de um núcleo, mas ocorre através do cristal como um todo (transformações do tipo martensítica). O exemplo típico de inversão é a transformação do quartzo: (quartzo-a $\leftrightarrow$ quartzo-b) a 573 °C. A seta nos dois sentidos indica a reversibilidade da transformação (inversão).

Já as **conversões** ocorrem de forma lenta, sendo caracterizadas pela quebra da estrutura original e formação de uma nova estrutura. A transformação é irreversível e lenta, sendo necessária, para efetivar o rearranjo, a manutenção da temperatura perto da de transformação por um período longo de tempo. A diferença de energia entre as formas alotrópicas é grande, o que explica a demora na transformação. O exemplo deste tipo de transformação é a transformação do quartzo: (tridimita $\rightarrow$ cristobalita) a 1470 °C. A seta em sentido único indica a irreversibilidade da transformação (conversão).

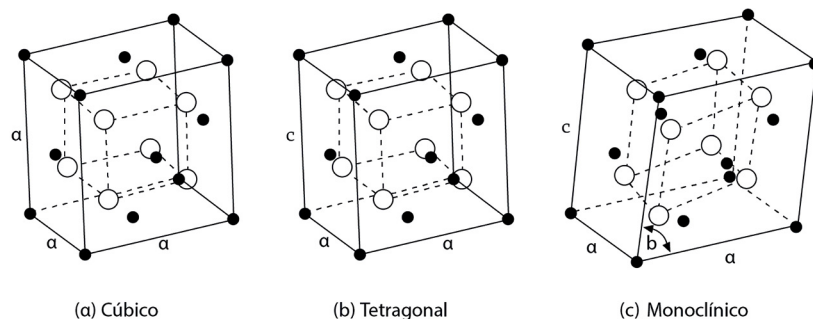


Figura 6.29 – Formas polimórficas da zircônia (ZrO_2)

Polimorfismo da Zircônia (ZrO_2)

A zircônia pura apresenta três fases cristalinas: monoclínica, estável até 1240 °C; tetragonal, de 1240 até 2370 °C; e cúbica, de 2370 °C até a temperatura de fusão (2680 °C), como mostrado no diagrama de fases da figura 6.28. ZrO_2 cúbica é, assim, a fase de mais alta temperatura, apenas estável, na forma pura, a temperaturas entre 2370 °C e a temperatura de fusão. Entretanto, com a adição de uma pequena porcentagem de estabilizadores, dopantes, como CaO, MgO ou Y_2O_3 , a fase cúbica pode ser preservada parcialmente ou totalmente em baixas temperaturas. As formas cúbica de ZrO_2 -CaO e ZrO_2 - Y_2O_3 são tecnologicamente importantes como condutores iônicos de oxigênio usados como sensores e células combustíveis.

A transformação tetragonal-monoclínica é importante para aplicações mecânicas e estruturais e é a base para a tenacificação por transformação de fase da zircônia. A Figura 6.30 mostra esta transformação ocorrendo a 1240 °C em zircônia pura. Já em ZrO_2 dopada, de forma a estabilizar somente parte dos grãos do material, a fase tetragonal pode ser retida à temperatura ambiente, onde é metaestável. A transformação para a fase monoclínica envolve não apenas uma mudança na simetria, mas também uma expansão em volume de cerca de 4,7%, o que faz com que zircônia não estabilizada se fracture totalmente após sinterização.

Como a matriz está sinterizada e a fase estabilizada, ela impede que os grãos de zircônia não estabilizados se transformem, pois não permitem espaço para que isso ocorra, estando os grãos comprimidos pela matriz. Ao ocorrer a propagação de uma trinca, a redução da quantidade de matriz ao redor dos grãos não estabilizados, em virtude de sua fratura, permite que os grãos se transformem. Quando esta fase se transforma, a absorção de energia associada e a expansão de volume podem ser usadas para impedir a propagação da trinca, levando à tenacificação e aumento da resistência mecânica do material cerâmico. A tensão provocada pela trinca procura fraturar o material, abrindo a trinca, e a transformação da zircônia faz com que haja um aumento do volume do material, que atua no sentido contrário da abertura da trinca (Figura 6.31).

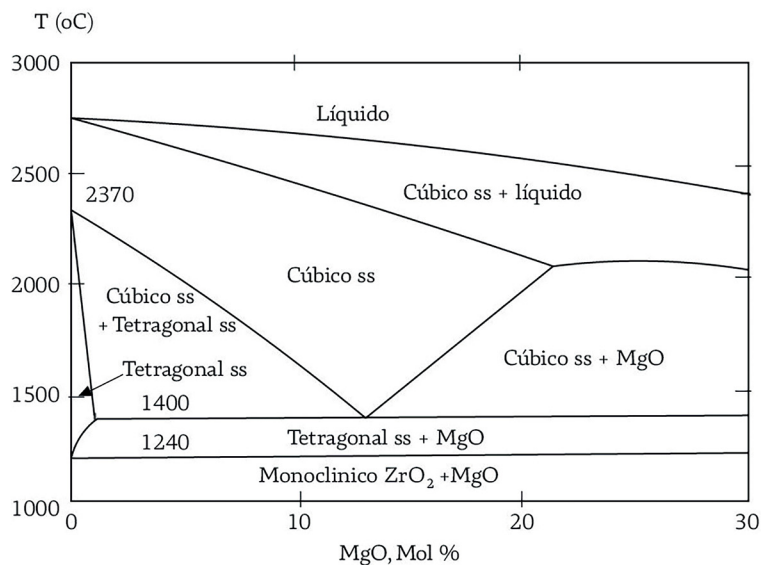


Figura 6.30 - Diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$

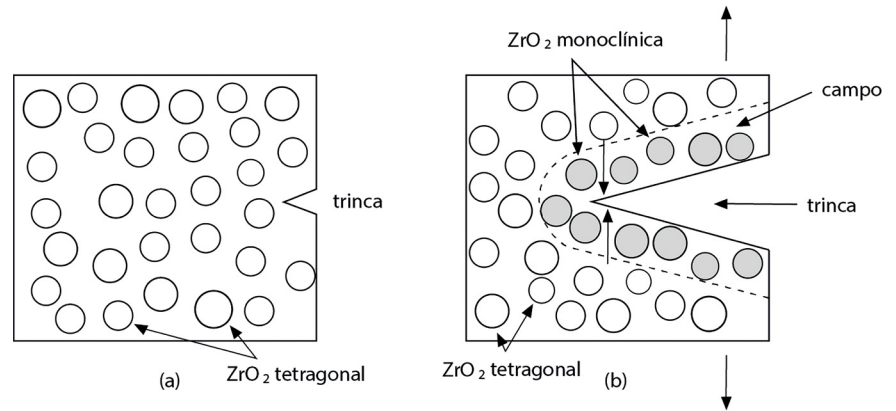


Figura 6.31 – Mecanismo de tenacificação por transformação de fases da zircônia

Polimorfismo da Sílica (SiO_2)

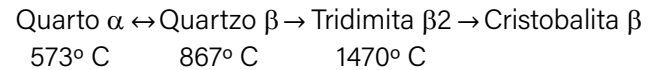
A sílica (SiO_2) é um material amplamente estudado e de ampla aplicação industrial e tecnológica, sendo suas transformações alotrópicas também de elevada relevância durante seu uso.

A sílica é capaz de existir em muitas de formas alotrópicas:

- 1) Quartzo α estável até 573°C. Inverte para quartzo β
- 2) Quartzo β estável de 573°C até 867°C. Inverte para quartzo α .
- 3) Tridimita α pode existir na temperatura ambiente até 105°C, mas não é estável. Inverte para tridimita β 1
- 4) Tridimita β 1 pode existir entre 117°C e 160°C, mas não é estável. Inverte para tridimita α ou β 2
- 5) Tridimita β 2 pode existir acima de 160°C, estável na faixa de 870°C a 1470°C. Inverte para tridimita β 1

- 6) Cristobalita α pode existir até 270°C. Instável. Inverte para cristobalita β
- 7) Cristobalita β estável entre 1470°C e 1710°C.

Tendo em vista que diversas formas alotrópicas são instáveis, podemos resumir as transformações polimórficas da sílica como:



As principais fontes de sílica são:

1. Areia: apresenta grandes variações na composição química e mineralógica, normalmente apresentando teores de óxido de ferro e quantidades apreciáveis de argilominerais. Muito utilizado em construção civil, vidros e esmaltes cerâmicos, meio filtrante e em moldes de fundição;
2. Cristal de Rocha: forma mais pura do quartzo, com pureza de até 99,9%, encontrado no Brasil, principalmente na região de Minas Gerais e é utilizado para obtenção de fibra ótica;
3. Quartzito: é uma rocha metamórfica constituída de grãos de quartzo unidos por sílica coloidal ou ainda por pressão do local na formação da rocha. Utilizado na fabricação de tijolos de sílica, após tratamento térmico para eliminar o quartzo residual (transformação do quartzo em tridimita ou cristobalita) e provocar microtrincas por choque térmico, o que facilita o processo de desaglomeração e moagem do material.

Principais tipos de uso: cerâmica branca, vidrados, fritas, jateamento e limpeza de metais, polimento, moldes de fundição (devido à alta refratariedade, baixo custo, ser reutilizável e permitir a obtenção de moldes porosos), fabricação de vidros, meio de moagem, carga de polímeros, meio filtrante, tijolos e refratários.

VII

**ESTRUTURA
CRISTALINA
DE SILICATOS**

7.1 SILICATOS

Muitos minerais são silicatos, mesmo porque a crosta terrestre continental é composta majoritariamente, cerca de 60%, por sílica. De acordo com a razão de raios $\text{Si}^{4+}/\text{O}^{2-}$ ($0,040/0,140 = 0,286$), a coordenação tetraedral é a preferida. Isto leva a uma forte preferência para a formação de tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ em silicatos cristalinos ou mesmo vítreos, como veremos. Nesta coordenação, a força de ligação é $+4/4 = +1$, e para neutralidade de cargas, cada íon oxigênio tem de ser coordenado por dois íons silício em SiO_2 . O compartilhamento de cantos dos tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$, uma característica comum do SiO_2 , mantém a maior distância entre os cátions Si^{+2} . O compartilhamento dos tetraedros pelos cantos também dificulta o empacotamento denso das camadas de ânions, como ocorre nas estruturas densas de óxidos do tipo CFC e HC, e, então, as estruturas cristalinas dos silicatos tendem a ter estruturas abertas.

Outra característica dos silicatos cristalinos é a substituição por outros cátions no lugar do Si^{4+} coordenados tetraedricamente, sendo o mais importante deles o Al^{3+} . Quando o Si^{4+} é substituído, a carga resultante pode ser corrigida pela adição de cátions alcalinos ou alcalino terrosos. Também, os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ nem sempre compartilham todos os cantos para satisfazer a segunda regra de Pauling (cada íon oxigênio tem de ser coordenado por dois íons silício em SiO_2). Silicatos podem, desta forma, serem classificados de acordo com a conectividade entre os tetraedros de sílica, que é a forma como apresentaremos algumas das estruturas de silicatos.

7.2 RAZÃO OXIGÊNIO/SILÍCIO

A razão O/Si é um parâmetro útil para caracterizar o grau de conectividade entre os tetraedros de sílica em compostos de silicato.

SiO_2 cristalino tem uma razão O/Si igual a 2, que satisfaz a fórmula molecular, o que requer compartilhamento de todos os quatro cantos. Isso ocorre nas três formas polimórficas cristalinas da sílica: cristobalita, tridimita e quartzo. Estas formas polimórficas são irreversíveis (conversões) entre si. Cada uma destas fases tem uma forma alta e baixa relacionada por uma transformação de inversão (tridimita tem ainda a forma média), como mostrado no capítulo anterior (polimorfismo da sílica).

A forma alta sempre tem a mais alta simetria e a cristobalita é a forma alotrópica de mais alta temperatura. Ela tem alguma similaridade com a estrutura do sulfeto de zinco. Já a tridimita é monoclinica (alta forma) e é estrutura de temperatura intermediária. E o quartzo é hexagonal (quartzo de baixa é trigonal) e é a forma de menor temperatura. Com o aumento da razão O/Si, diminui-se o número de cantos compartilhados do tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

7.3 ESTRUTURAS BÁSICAS DE SILICATOS

As estruturas básicas de silicatos são como o “esqueleto” destes materiais e são caracterizados como os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que se ligam entre si. Eles não são os silicatos completos, mas sim a estrutura básica onde outros átomos ou camadas de átomos se ligarão para formar um determinado mineral ou composto.

Para entendermos de uma forma mais simples as estruturas dos silicatos, podemos partir do tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$, que consiste em quatro átomos de oxigênio compartilhados. Esses tetraedros podem compartilhar desde nenhum até 4 átomos para formar as estruturas dos silicatos.

7.3.1 ORTOSSILICATOS – NÃO COMPARTILHA OXIGÊNIOS

Compostos por 1 unidade tetraédrica que não compartilhe nenhum dos oxigênios, tendo todos os seus oxigênios insatisfeitos, não ligados a nenhum átomo (Figura 7.1).

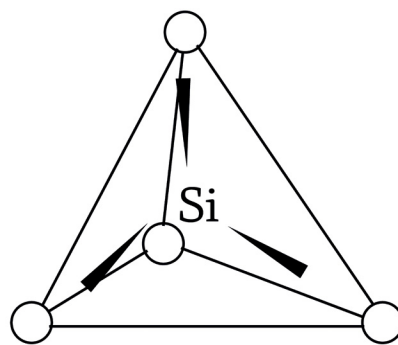


Figura 7.1 – Estrutura do ortossilicato, sem nenhum compartilhamento de oxigênios

Podemos determinar uma “fórmula química”, ou grupo característico, do composto, calculando a carga deste composto ou, como veremos adiante, a carga e a unidade de repetição.

Para o ortossilicato, teremos:

Átomos Carga

1 Si^{4+} +4

4 O^{2-} -8

SiO_4 -4

Portanto, teremos como grupo característico do ortossilicato:
 $(\text{SiO}_4)^{-4}$

Em vista superior, uma unidade $(\text{SiO}_4)^{-4}$ pode ser representada por:

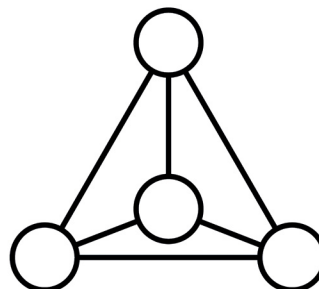


Figura 7.2 – Estrutura do ortossilicato em vista superior e esquemática do tetraedro

7.3.2 PIROSSILICATOS – COMPARTILHA 1 OXIGÊNIO

Compostos por unidades tetraédricas $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que compartilham um dos oxigênios, tendo 3 oxigênios insatisfeitos (não compartilhados).

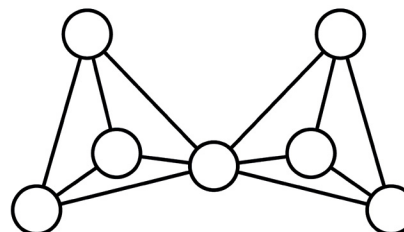


Figura 7.3 – Estrutura esquemática do pirossilicato, com apenas um oxigênio compartilhado

Teremos:

Átomos Carga

2 Si^{4+} +8

7 O^{2-} -14

Si_2O_7 -6

Grupo característico: $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ ou $(\text{SiO}_{7/2})^{3-}$

7.3.3 METASSILICATOS – COMPARTILHAM 2 OU 3 OXIGÊNIOS

Compostos por unidades tetraédricas $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que compartilham 2 ou 3 dos oxigênios, tendo 1 ou 2 oxigênios insatisfeitos (não compartilhados). Teremos, nessa classe de silicatos, dois tipos: os **anfíbólios**, que compartilham 2 oxigênios e os **piroxênios**, que compartilham 2 e 3 oxigênios, dependendo do tetraedro da estrutura.

Anfíbólio – compartilham 2 oxigênios

A estrutura do anfíbólio pode ser entendida como a união em cadeia de diversas unidades de pirossilicatos, que se repetem indefinidamente.

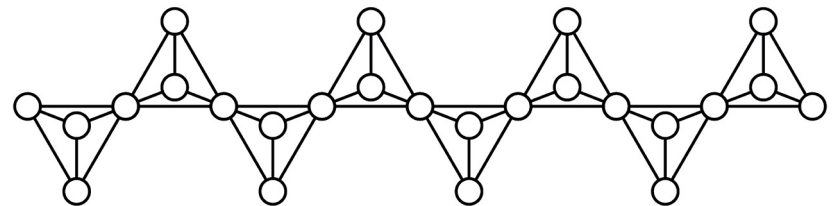


Figura 7.4 – Estrutura esquemática em cadeia do anfíbólio, com dois oxigênios compartilhado

Nesse caso, temos que escolher a unidade de repetição da estrutura em cadeia, que é apenas uma das unidades tetraédricas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Assim, teremos:

Átomos Carga

1 Si^{4+} +4

3 O^{2-} -6

SiO_3 -2

Grupo característico: $(\text{SiO}_3)^{2-}$ ou $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$

O "n" no grupo característico serve para indicar que a estrutura se repete.

7.3.4 PIROXÊNIO – COMPARTILHAM 2 E 3 OXIGÊNIOS

A estrutura do piroxênio pode ser entendida como sendo duas estruturas do anfibólio unidas paralelamente ou, ainda, como estruturas em anéis que se formam entre as duas cadeias de tetraedros de sílica, assemelhadas a estrelas.

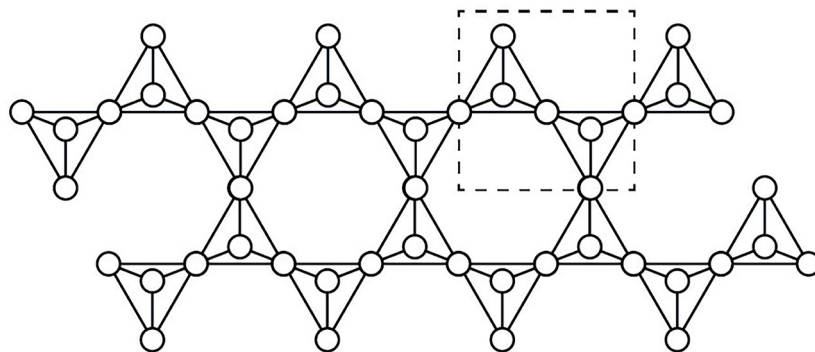


Figura 7.5 – Estrutura esquemática em anel do piroxênio, com 2 ou 3 oxigênios compartilhados

Nesse caso, temos de escolher a unidade de repetição da estrutura, que são duas das unidades tetraédricas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, sendo uma do exterior da estrutura, que compartilha dois oxigênios, e outra do interior, que compartilha 3 oxigênios. A unidade de repetição foi escolhida de forma aleatória e marcada na figura, podendo ter sido escolhida qualquer outra para o cálculo do grupo característico, contendo até mesmo 4, 6, 8 unidades tetraédricas de repetição, que, ao final, resultaria no mesmo grupo característico. Assim, teremos para a unidade de repetição escolhida:

Átomos Carga

2 Si^{4+} +8

5,5 O^{2-} -11

$\text{Si}_2\text{O}_{5,5}$ -3

Grupo característico: $(\text{Si}_2\text{O}_{5,5})^{3-}$ ou $(\text{Si}_2\text{O}_{5,5})_n^{-3n}$ ou $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ ou $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{-6n}$

O “n” no grupo característico serve para indicar que a estrutura se repete.

7.3.5 FILOSSILICATOS – COMPARTILHAM 3 OXIGÊNIOS

São chamadas estruturas em folha (filo) e podem ser entendidas como a união de estruturas de piroxênios, que se repetem indefinidamente, formando uma camada de tetraedros de sílica.

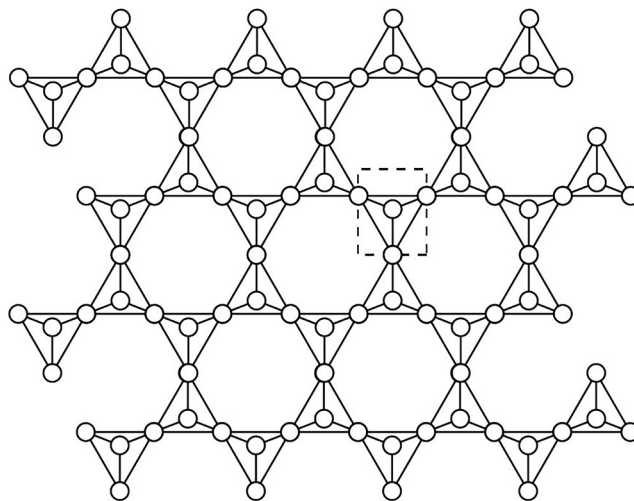


Figura 7.6 – Estrutura esquemática do filossilicato, com 3 oxigênios compartilhados

Nesse caso, temos de escolher a unidade de repetição da estrutura, que é apenas uma das unidades tetraédricas de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, já que todas compartilham 3 oxigênios. Assim, teremos para a unidade de repetição escolhida:

Átomos Carga

1 Si^{4+} +4

2,5 O^{2-} -5

$\text{SiO}_{2,5}$ -1

Grupo característico: $(\text{SiO}_{2,5})^{1-}$ ou $(\text{SiO}_{2,5})^{n-}$ ou $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ ou $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2n}$

O "n" no grupo característico serve para indicar que a estrutura se repete.

7.3.6 TECTOSSILICATOS - COMPARTILHAM 4 OXIGÊNIOS

É a estrutura tridimensional da sílica, com todos os oxigênios compartilhados. A sua representação esquemática volta a ser a mesma do ortossilicato, mas com todos os oxigênios compartilhados, formando uma rede tridimensional de tetraedros unidos pelos vértices.

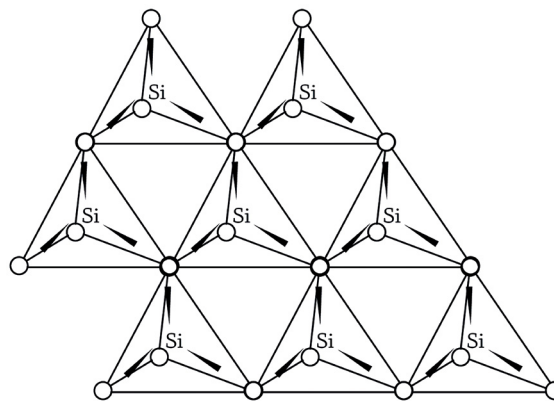


Figura 7.7 - Estrutura esquemática do tectossilicato, com 4 oxigênios compartilhados (estrutura 3D da sílica)

A unidade de repetição será um único tetraedro de (SiO_4) . Assim, teremos:

Átomos Carga

1 Si^{4+} +4

2 O^{2-} -4

SiO_2 0

Grupo característico: (SiO_2) ou $(\text{SiO}_2)_n$

7.4 ARGILOMINERAIS

Muitos dos silicatos em camada, filossilicatos, como argila, talco e mica, são amplamente utilizados e conhecidos. Eles são baseados nas estruturas de aluminossilicatos hidratados, nas quais as camadas de $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ dos filossilicatos são ligadas às camadas de $\text{AlO}(\text{OH})_2$, contendo Al^{3+} coordenados octaetricamente.

O argilomineral mais simples de ser visualizado é a caulinita, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, como mostrado na Figura 7.8. A camada de $\text{AlO}(\text{OH})_2$ pode ser pensada como uma camada de gibsita, hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, em que um íon OH foi substituído por um íon O, que é compartilhado no tetraedro de sílica da camada $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ da caulinita. A caulinita é um argilomineral comum, contendo 2 camadas: uma tetraédrica de silicato e uma octaédrica de gibsita (Figura 7.8).

Se a camada de $\text{AlO}(\text{OH})_2$ é juntada do outro lado com mais uma camada $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$, como mostrado na Figura 7.9, temos o mineral pirofilita, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.

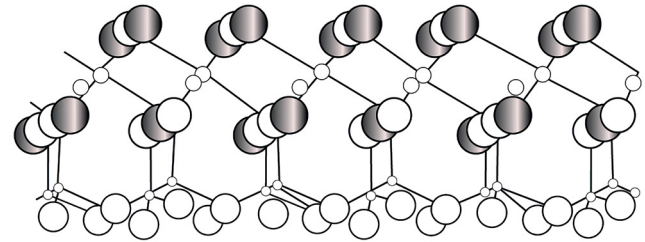


Figura 7.8 – Desenho em perspectiva da caulinita, mostrando as camadas tetraédricas e octaédricas

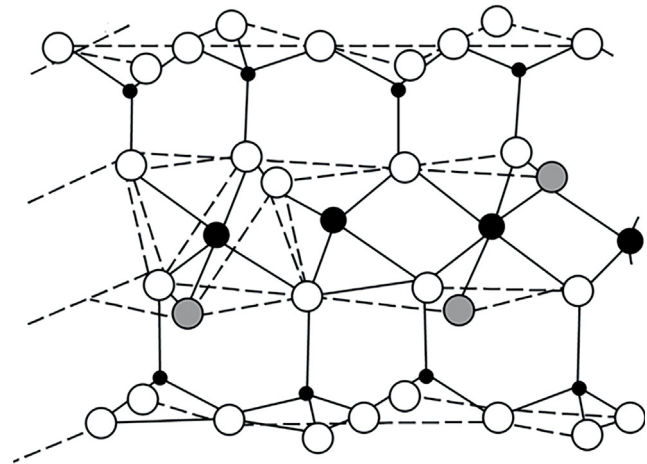


Figura 7.9 Estrutura da pirofilita, com duas camadas tetraédricas e uma octaédrica

Para efeito didático, iremos representar a camada tetraédrica como um trapézio:



Figura 7.10 – Desenho esquemático representando uma camada tetraedral de silicato (filossilicato)

E a estrutura da camada octaédrica como um retângulo:

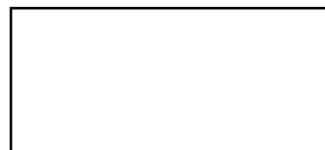


Figura 7.11 – Desenho esquemático representando uma camada octaédrica em um argilomineral

Desta forma, teremos para a caulinita um formato esquemático, como o da Figura 7.12.

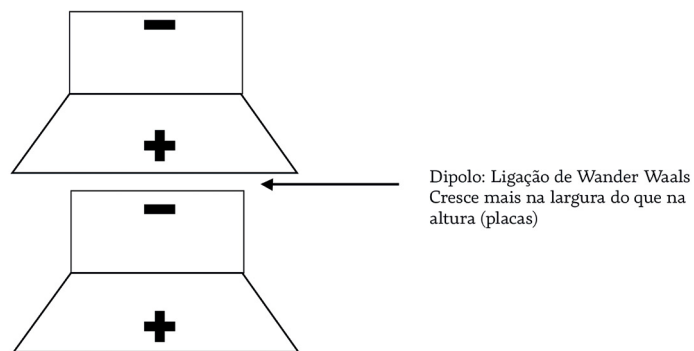


Figura 7.12 – Desenho esquemático da estrutura da caulinita, com uma camada tetraédrica e uma camada octaédrica

A caulinita é um mineral 1:1, como uma camada octaédrica e uma camada tetraédrica que se repetem. Em virtude da diferença de carga dos cátions Si^{4+} para o Al^{3+} , ocorre o surgimento de cargas positivas e negativas nas estruturas, que permitem a ligação entre as camadas de caulinita. Esta ligação é fraca, de natureza de Van der Waals, o que promove seu fácil rompimento, levando a um maior crescimento em largura do que em altura, o que explica a formação de estruturas da caulinita em placas.

A pirofilita pode ser desenhada esquematicamente como demonstrado na Figura 7.13.

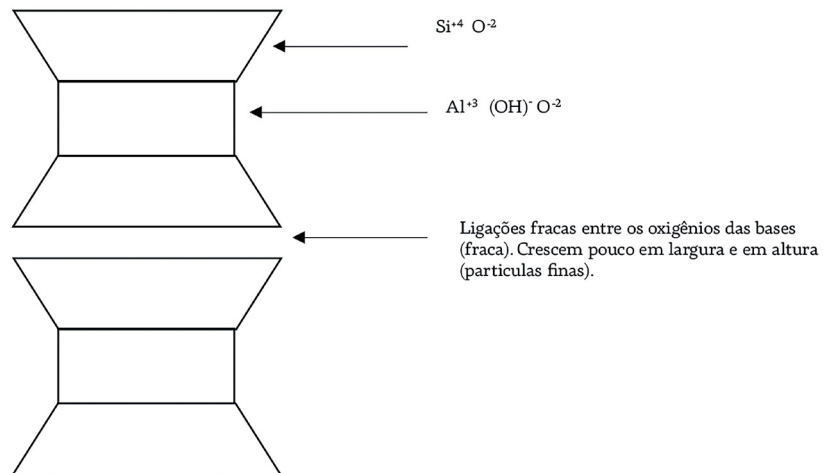


Figura 7.13 – Desenho esquemático da estrutura da pirofilita, com duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica

Tanto a caulinita quanto a pirofilita aceitam substituições isomórficas de Al^{3+} e algumas vezes de Fe^{3+} para a coordenação tetraédrica do Si^{4+} , e de Mg^{2+} e Fe^{2+} para o Al^{3+} coordenado octaédricamente. Note que essas substituições levam a um excesso de carga negativa nas camadas, que é tipicamente compensada para obtenção de neutralidade por cátions intersticiais entre as camadas. O tipo de substituição e o modo em que a carga para balanceamento é acomodada distinguem os argilominerais específicos. Por exemplo, talco é um mineral similar à pirofilita, exceto que a gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) da camada central é, ao contrário, brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), então a composição é $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Figura 7.14).



A montmorilonita tem ambos Al^{3+} substituído por Si^{4+} e Mg^{2+} para o Al^{3+} , com compensação de cargas promovidas por Na^+ e Ca^{2+} . A intercamação de cátions nas argilas é facilmente trocada em meio aquoso, podendo ser formada uma camada carregada na superfície da partícula de argila. A repulsão eletrostática entre as partículas aumenta fortemente a plasticidade e as características de conformação da suspensão de argila, muito conhecida para uso em composições cerâmicas para potes, vasos e jarros e também utilizada em suspensões como lama para perfuração em poços de petróleo, em virtude de suas propriedades tixotrópicas, diminuindo a viscosidade com a aplicação de tensões cisalhantes. Se Al^{3+} predomina como substituinte, temos a montmorilonita, já quando Fe^{2+} predomina temos a nontrita e quando Mg^{2+} predomina, saponita.

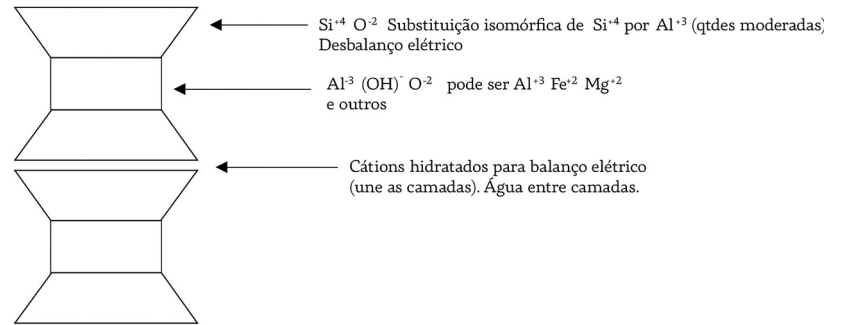


Figura 7.15 – Desenho esquemático da estrutura da montmorilonita

Na mica, Al^{3+} substitui o Si^{4+} na estrutura da pirofilita com compensação de carga promovida por íons positivos (cátions) entre as camadas triplas, como mostrado na Figura 7.16.

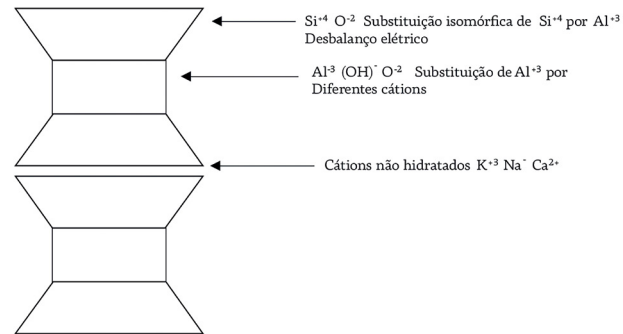


Figura 7.16 – Desenho esquemático da estrutura da mica, com diferentes cátions não hidratados para balanço elétrico da estrutura

Se o cátion entre as camadas, para balanço elétrico, for K^{+} , teremos a mica moscovita; se for Na^{+} , teremos a mica paragonita; e se for Ca^{2+} , mica margarita.

7.5 ESTRUTURA DE VIDROS

Vidros, ou sólidos amorfos, não possuem ordem de longo alcance em seus arranjos atômicos (Figura 7.17). Tradicionalmente, os vidros são produzidos pelo resfriamento rápido de um material fundido, para prevenir a cristalização. Do ponto de vista de arranjo cristalino, podemos definir a formação do vidro como uma ausência de cristalização. A cinética da formação do vidro envolve a nucleação e o crescimento de cristais a partir de uma fase líquido e, em princípio, qualquer material líquido pode ser obtido na forma vítrea, desde que dada uma taxa de resfriamento suficientemente rápida. Mesmo um material metálico pode ser obtido na forma vítrea, ou seja, com arranjo amorfo dos átomos. Podemos obter vidros a partir de óxidos e com taxa de resfriamento de alguns poucos graus centígrados por minuto, enquanto vidros metálicos devem ser resfriados em taxas superiores a 10^6 graus centígrados por segundo. Uma categoria intermediária de material parcialmente vítreo são as vitrocerâmicas, que são cerâmicas comercialmente importantes, com elevadas propriedades mecânicas, produzidas pelo controle da nucleação e crescimento de cristais em um corpo inicialmente vítreo.

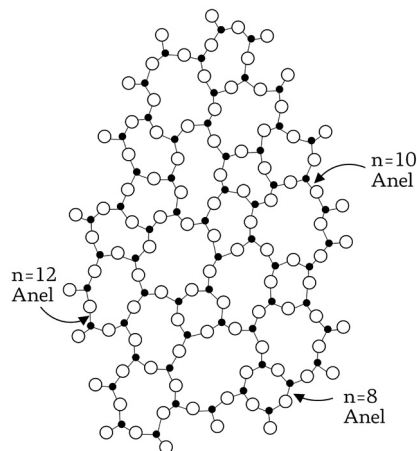


Figura 7.17 - Estrutura vítrea (amorfa) genérica de um composto, onde não se observa ordem atômica de longo alcance

Vidros podem também ser obtidos por diferentes processos, que não o resfriamento de uma fase líquida, e que tem em comum o aspecto de consolidação a baixa temperatura para prevenir a cristalização. A condensação de um vapor em um substrato frio é um dos métodos (deposição química ou física de vapor), utilizados para a preparação de filmes finos eletrônicos. Outro tipo é a geleificação ou precipitação de uma cerâmica desordenada de uma solução química líquida (chamado como processo sol-gel). A estrutura e as propriedades dos vidros feitos por estas técnicas podem diferir substancialmente daqueles produzidos a partir do estado fundido. Entretanto, as técnicas descritas se restringem à preparação de filmes finos ou como substratos para suporte. Para aplicações que requeiram corpos monolíticos, de escala maior de obtenção, a maioria dos vidros continua a ser processado a partir de fusão e é neste processo que daremos enfoque.

Quando processamos vidros pelo resfriamento do material fundido, a transformação de fase de líquido para sólido ocorre em uma temperatura de transição vítrea (T_g) que se encontra abaixo da temperatura de fusão (T_m), na qual a cristalização tomaria lugar. Na T_g , há uma transformação nas propriedades físicas, passando de um comportamento de líquido para o de um sólido. Uma destas propriedades é mostrada na figura 7.18, que é o volume específico, ou o volume por unidade de massa do material, inverso da densidade. A inclinação desta curva é diretamente relacionada ao coeficiente de expansão volumétrica ($\alpha = \Delta V / \Delta T$). Acima de T_m , temos líquido. Entre T_m e T_g , existe um líquido super-resfriado. Em T_g , a mudança na inclinação da Figura 7.18 mostra a transição para um estado vítreo onde arranjos estruturais não são capazes de ocorrer em um tempo razoável, e onde a expansão térmica e outras propriedades tornam-se como a de um sólido, ocorrendo uma mudança na inclinação, como mostrado na figura.

Note que se ocorresse a cristalização, ocorreria uma diminuição abrupta do volume específico, ocasionado pelo empacotamento

dos átomos da composição, como descrito em T_m . Na maioria dos sistemas, o volume específico de um vidro é maior do que do cristal (densidade é menor). O volume livre, definido aqui como o volume por moléculas ou poliedros que podem se mover sem encontrar fortes interações com seus vizinhos, diminui continuamente até a transição vítrea onde todo o volume livre foi removido, levando a cada molécula a se enroscar umas às outras, impedindo o seu movimento.

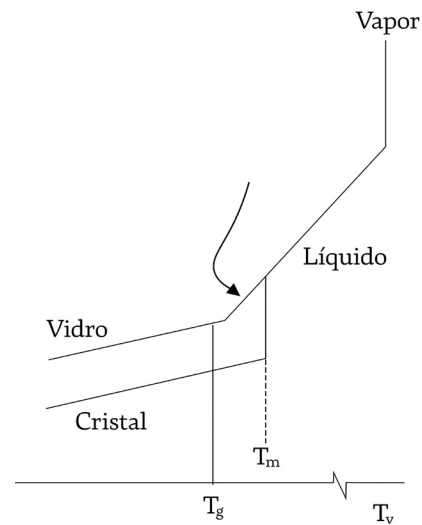


Figura 7.18 – a) relações entre volume e temperatura para líquido, cristal e vidro

Juntamente com as mudanças no volume mostradas na Figura 7.18, existem mudanças na viscosidade do vidro. Qualquer um que tenha visto um soprador de vidro trabalhando percebe que a viscosidade do vidro é fortemente dependente da temperatura e que o resfriamento, mesmo que o vidro ainda esteja incandescente, pode impedir a sua conformação, necessitando de aquecimento.

Após a conformação do vidro no formato desejado, ele deve ser recozido, aumentando sua temperatura para que ele possa aliviar as tensões no material, fruto do processo de conformação.

O não recozimento do vidro em temperaturas e tempos adequados pode levar à fratura espontânea do material. Desse modo, fica claro que a temperatura de recozimento tem de ser acima da T_g da composição do vidro utilizado, permitindo o rearranjo das moléculas do vidro.

7.5.1 REDES CONTÍNUAS ALEATÓRIAS

SiO_2 amorfo (sílica fundida) é o típico vidro de óxido. Como nos silicatos cristalinos, ligações covalentes direcionais e ligações iônicas, de acordo com as regras de Pauling, promovem a formação de tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ como unidades estruturais básicas. Portanto, a ordem de curto alcance é idêntica em SiO_2 cristalino ou vítreo. A coordenação de ânions ao redor de cátions é quatro, e o ângulo da ligação O-Si-O em cada unidade tetraedral é de $109,5^\circ$. A razão $\text{O/Si}=2$ indica que todos os quatro cantos de cada tetraedro são interconectados em SiO_2 vítreo, como no caso de várias fases cristalinas de SiO_2 . Entretanto, é possível ser mantida a conectividade sem ordem cristalina e isso é a base da estrutura de rede contínua aleatória proposta inicialmente por Zacharisen em 1932. Em duas dimensões, a estrutura contínua aleatória de um vidro A_2B_3 é mostrada na Figura 7.17.

Examinando a Figura 7.17 e imaginando a estrutura tridimensional de SiO_2 , podemos identificar três parâmetros estruturais que nos permitem distinguir entre estrutura cristalina e a estrutura de rede contínua aleatória. Estes parâmetros são: (1) o ângulo Si-O-Si entre os tetraedros; (2) o ângulo rotacional entre os tetraedros e (3) o número de ligações Si-O que completam cada anel.

7.5.2 VIDROS DE ÓXIDOS

Zacharisen percebeu que, enquanto a razão de raios de cátion e ânion na faixa correta de valores ($< 0,4$) para coordenação tetraédrica era sempre encontrados em óxidos formadores de

vidro, essa é uma condição necessária, mas não suficiente, para a formação de vidro. Ou seja, muitos óxidos cristalinos coordenados tetraedricamente não são bons formadores de vidros. Ele enumerou uma série de regras estruturais, análogas às regras de Pauling para as estruturas cristalinas, a fim de determinar quais compostos formarão vidros óxidos de rede contínua aleatória. As regras de Zacharisen estabelecem:

1. Cada átomo de oxigênio é ligado a não mais do que dois cátions;
2. O número de átomos de oxigênio rodeando o cátion deve ser pequeno, quatro ou menos;
3. O poliedro de oxigênio compartilha cantos preferencialmente a arestas, e estas preferencialmente a faces;
4. Ao menos três cantos de cada poliedro de oxigênio são compartilhados.

Estas regras predizem corretamente a fácil formação de vidros para os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 e uns poucos outros. Estes são conhecidos como óxidos formadores. Vidros feitos unicamente de formadores de rede têm utilidade limitada. Por exemplo, vidro puro de B_2O_3 ($T_g \sim 450^\circ C$) não é resistente à água, e vidro puro de SiO_2 (sílica fundida) é ótimo devido à sua durabilidade química, alta temperatura de uso (cerca de $1200^\circ C$) e resistência ao choque térmico, devendo ser processado acima de $1750^\circ C$. A grande maioria dos vidros úteis contém aditivos que servem para alterar o processamento e as propriedades. Estes são comumente chamados de modificadores de rede e intermediários. A Tabela 7.1 classifica vários cátions com relação a seus papéis como formadores, modificadores e intermediários em vidros de óxidos.

Modificadores de rede providenciam íons de oxigênio extra, mas não participam na rede, por isso, aumentando a razão O/Si do vidro. Os oxigênios extras permitem oxigênios ligados entre dois tetraedros a serem rompidos, e dois oxigênios não ligados para terminar

cada tetraedro. Por exemplo, em silicatos de sódio, cada Na_2O resulta na formação de dois oxigênios não ligados no SiO_2 , com os íons Na^+ promovendo a neutralidade de carga local, como mostrado na Figura 7.19. A fração de oxigênio não ligado é determinado da composição. Os efeitos de modificadores são diretamente análogos à diminuição da interconectividade do SiO_4 observado em silicatos cristalinos com o aumento da razão O/Si descrito anteriormente.

Em vidros, a perda da conectividade resulta em uma grande diminuição das viscosidades e T_g 's para silicatos modificados, o que reduz as temperaturas de processamento de vidros de silicatos. Óxidos alcalinos (Na_2O , Li_2O , K_2O) são modificadores bastante efetivos, resultando em vidros que não são resistentes quimicamente. Silicatos de sódio são conhecidos como vidros aquosos, pois eles são solúveis em água. Em vidros de silicato comerciais de soda-cal, comumente vistos em aplicações como janelas e recipientes, a resistência química é aumentada com o modificador adicional CaO . Eles possuem as temperaturas reduzidas de processamento de um vidro modificado, sem os inconvenientes de um silicato alcalino. Recipientes e janelas de vidro têm razão Si/O entre 2,3 e 2,4. Em vidrados e esmaltes, ela varia de 2,25 a 2,75. Outros modificadores comuns de vidros de silicato são o PbO , MgO , ZnO e BaO .

Intermediários, como o nome demonstra, não são claramente modificadores ou formadores e podem contribuir em parte para a rede estrutural. Eles são geralmente cátions com mais alta valência do que os alcalinos e alcalinos terrosos, mas que não satisfazem as regras de Zachariasen para formadores de rede. Um dos mais interessantes intermediários é o Al^{3+} , seu papel estrutural depende da presença e concentração dos íons alcalinos.

Na discussão sobre argilominerais, mostramos que o Al^{3+} pode substituir Si^{4+} à medida que a neutralidade de carga é proporcionada pelos íons alcalinos adjacentes. Em vidros de silicato, o alumínio comporta-se de maneira similar. A Figura 7.20 mostra a variação da viscosidade e da densidade de um aluminosilicato de sódio com

a razão Al/Na. Quando a concentração de alumínio é menor do que dos álcalis, a substituição de unidades de $Al^{3+} + Na^{1+}$ por Si^{4+} podem ocorrer, com o excesso de álcalis atuando em seu papel normal de modificador. Para razões Al/Na acima de um ponto equivalente ($Al/Na=1$), entretanto, o excesso de Al^{3+} atua como modificador.

Tabela 7.1 – Número de coordenação e valência dos diferentes óxidos em vidros

Classificação	M no óxido	Valência	No de Coordenação
Formadores			
	B	3	3
	Si	4	4
	Ge	4	4
	Al	3	4
	B	3	4
	P	5	4
Intermediários			
	Ti	4	6
	Zn	2	2
	Pb	2	2
	Al	3	6
	Zr	4	8
Modificadores			
	La	3	7
	Ga	3	6
	In	3	6
	Pb	4	6
	Mg	2	6
	Li	1	4
	Zn	2	4
	Ba	2	8
	Ca	2	8
	Na	1	6
	K	1	9
	Cs	1	12

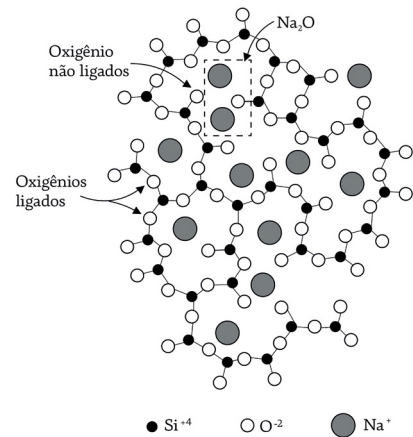


Figura 7.19 – Representação esquemática da estrutura de vidro de silicato de sódio

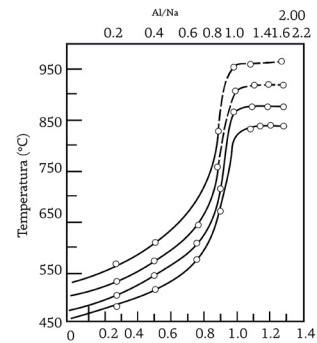
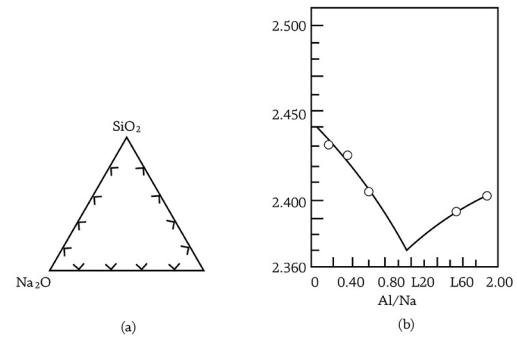


Figura 7.20 – Variação de propriedades de vidro de SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O com a razão Al/Na

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. de. Electrical and microstructural characterization of Gd-doped Ceria/Y-doped Zirconia bi-layer electrolyte prepared by tape casting. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, 2017.

DIAS, T.; SOUZA, D. P. F. de. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 448-461, set. 2008.

KINGERY, W. D. (Org.). **Ceramic Fabrication Process**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1963. p. 62-80.

KINGERY, W. D.; BOWEN H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1976.

LIDE, David R. **Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

OLIVEIRA, R. V. B.; PINHEIRO, E. A.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N.; FREDEL, M. C. Moldagem por injeção de pós cerâmicos: remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 3, 2004.

PAULA, G. R.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. Efeito do teor de umidade e da pressão de prensagem sobre as características de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 28-31, maio/ago. 1997.

REED, J. S. Pressing. In: REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1995.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1982.

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

SCHNEIDER, Samuel J. **Engineered Materials Handbook**: Ceramics and Glasses, vol. 4, Cleveland: ASM Internacional, 1991.

THURNAUER, H. Controls required and problems encountered in production dry pressing. In: KINGERY, W.D. (Org.). **Ceramic Fabrication Process**. Cambridge: MIT Press, 1963 p. 62-80.

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

II

WWW.PIMENTACULTURAL.com

INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS CERÂMICOS

Estrutura
e Processamento