064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 1

SEM MATERIAIS NÃO HÁ ENGENHARIA

A harmonia com o ambiente e a elevada durabilidade, química e mecânica, são duas das particularidades dos cerâmicos. Aliados a processos de fabrico não poluentes, esta classe de materiais apresenta importantes vantagens competitivas Texto de **M. Clara Gonçalves***

A UTILIZAÇÃO dos materiais cerâmicos é tão antiga como a própria civilização. A História anuncia-se em cerâmica – o primeiro registo de fonemas humanos ter-se-á realizado há cerca de cinco mil anos, sobre placas de cerâmica (Fig. 1), na cidade Suméria de Uruk. A Vénus de Vestonice é um símbolo paleolítico de fertilidade em cerâmica cozida (Fig. 2). Datada de 23 000 a.C., a Vénus de Vestonice antecede de14 000 anos os mais antigos potes e jarros que se conhecem em cerâmica. A não reciclabilidade da cerâmica cozida, aliada ao facto de estas peças serem muito menos susceptíveis do que as metálicas a interacções ambientais, confere-lhes um lugar importante na História e na Arqueologia. Por exemplo, rotas comerciais, datadas a 4000 a.C. foram reconstituídas unicamente pelo estudo de artefactos cerâmicos. A argila, o constituinte maioritário da cerâmica antiga, apresenta um interesse particular, não só pela abundância relativa na crosta terrestre como pela diversidade composicional e multiplicidade nos graus de pureza. Propriedades como plasticidade, retenção de forma e dureza após secagem e, em especial, a obtenção de um produto poroso e duro, embora frágil, após cozedura a 500 °C, cedo se revelaram de importância singular. A argila cozida ao sol e, mais tarde, a mistura de argila com madeira ou a mistura de argila com palha foram amplamente usadas na construção de habitações (Fig. 3). Na Suméria e na Mesopotâmia, em 3000 a.C., construíram-se casas com tijolos de lama. A invenção do molde de tijolo, atribuída aos sumérios, permitiu o fabrico de tijolos com seis faces planas. No Paquistão, entre 3000 a.C. e 1500 a.C., as cidades de Harappa e MoHenjo Daro, na zona aluvial do Indo, foram construídas em tijolos cozidos, de qualidade razoável (Fig. 4). Um forno de cozer tijolo, encontrado em Lothal, na Índia, foi datado a 2000 a.C. Um dique com uma estrutura complexa de canais de irrigação, construído em cubos de pedra e cimento sobre o rio Tigre, na Assíria, é datado de 700 a.C. À época, quase todas as cidades da Mesopotâmia eram pavimentadas com ladrilhos de pedra ou cerâmica. A Porta de Ishtar, na Babilónia (Fig. 5), cuja construção remonta ao final do séc. VII a.C., testemunha o uso de cerâmica cozida e de cerâmica vidrada. O túmulo do primeiro imperador da China, Qin Shi Huang (221-206 a.C.) é um impressionante testemunho de arte em terracota (Fig. 6). A cidade de Istambul [Constantinopla], onde o mosaico é a peça decorativa central, é construída por Constantino I, após a sua conversão ao Cristianismo, e nomeada capital do Império em 330 da era Cristã (Fig. 7).

Fig. 1

Fig. 2

A arte do fabrico do tijolo cerâmico parece ter-se deslocado do Egipto para a Grécia, e daí para Roma, que a difundiria no Ocidente, já com um fabrico uniformizado. A utilização de um tijolo normalizado parece generalizar-se na Europa a partir do início do séc. XIII (Fig. 8).

Em 1275, o mercador veneziano Marco Polo chega à China, e o Ocidente é surpreendido com um novo produto cerâmico – a porcelana (Fig. 9), de *porcella*, a palavra italiana para concha de caurim. Fina, branca, muito dura, translúcida quando fina e com som metálico ao toque, a porcelana, embora produzida na China desde a dinastia T'ang (618-907), é aperfeiçoada durante a dinastia Yuan (1279-1368). Mas é com a viagem de Vasco da Gama à Índia, em 1497-1499, e com o estabelecimento dos contactos comerciais regulares entre portugue-

064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 2

Fig. 3

Fig. 4

Figura 1 – No Sul da Mesopotâmia, há cerca de 5000 anos, desenvolveu-se um dos primeiros sistemas de escrita do mundo, baseado em desenhos e sinais gravados em placas cerâmicas. Uma larga diversidade de informação foi assim registada, desde a actividade em templos, a escrita de histórias, mitos ou cartas pessoais, até ao registo de actividades diárias, como negócio e transacções comerciais (Museu Britânico, Londres)

Figura 2 – Vénus de Vestonice, peça de 11,3 cm de altura, em cerâmica cozida a 700 °C, datada a 23 000 a.C., encontrada na República Checa em 1920 (Museu Moravske, República Checa)

Figura 3 – Paisagem comum no Próximo Oriente. Colina formada por restos de habitações, palácios e templos, construídos em tijolo cru, amontoados através de épocas distintas (Adaptado de *Les Cahiers de Science & Vie*, Les Racines du Monde, n.º 75, Juin 2003, France)

Figura 4 – No Paquistão, entre 3000 a.C. e 1500 a.C., a cidade de MoHenjo Daro, na zona aluvial do Indo, foi construída em tijolo cozido, de qualidade razoável

ses e orientais que a porcelana chinesa, à época a prestigiada porcelana da dinastia Ming, entra definitivamente na Europa. O apreço pela porcelana foi tão elevado que constituiu, desde logo, um presente privilegiado dos reis de Portugal às coroas europeias, costume que se manteve até hoje nas visitas oficiais de chefes de Estado portugueses, agora com porcelana nacional. O monopólio português do comércio da porcelana viria a ser comprometido, no entanto, com o estabelecimento das Companhias das Índias Orientais holandesa (1602), inglesa e francesa (1700), também interessadas nesta mercadoria. A porcelana chinesa difundir-se-ia apenas em algumas classes sociais, convertendo-se em símbolo de riqueza e de distinção social.

No Ocidente e no mundo Islâmico realizam-se, desde então, várias tentativas para reproduzir a porcelana mas sem resultado. É só em 1710, na Alemanha, que J.F. Bottger fabrica com sucesso este material (Fig. 10). O segredo, tão bem guardado, encontrava-se na formulação da pasta e na composição das matérias-primas. O caulino, um mineral natural, encontrava-se na base desta composição.

CERÂMICOS

A palavra cerâmica é de origem grega – vem do *keramikos* que significa "matéria queimada", designação curiosa que associa o processo de fabrico ao material. A classe dos Materiais Cerâmicos engloba, porém, desde os artefactos cerâmicos mais antigos, alguns dos quais não sofreram quaisquer processos de cozedura, até a alguns dos cerâmicos mais avançados, concebidos para as indústrias aeroespacial e electrónica. Para além dos cerâmicos cristalinos, que abordaremos neste trabalho, a classe dos Materiais Cerâmicos engloba ainda os vidros – materiais cerâmicos sem estrutura cristalina, que desenvolveremos futuramente. É comum subdividir-se a classe dos cerâmicos cristalinos em Cerâmicos Tradicionais e Cerâmicos Técnicos.

Até há aproximadamente 50 anos, os materiais cerâmicos limitavam-se aos Cerâmicos Tradicionais, contemplando a faiança, a porcelana, a louça de hotelaria, os revestimentos, os sanitários e os cerâmicos estruturais, como tijolo, telha e colectores. Uma nova geração de materiais cerâmicos, designada por Cerâmicos Técnicos, afirma-se nas últimas décadas. A zircónia parcialmente estabilizada (ZrO_2), o nitreto de silício (SiN) ou o SiAlON são candidatos de relevo em aplicações estruturais avançadas, enquanto os cerâmicos para electrónica (e.g. $BaTiO_2$) ou para aplicações magnéticas (e.g. $NiFe_2O_4$) representam a maior fatia de mercado da indústria dos cerâmicos.

A harmonia com o ambiente e a elevada durabilidade, química e mecânica, são duas das particularidades dos cerâmicos. Aliados a processos de fabrico não poluentes, esta classe de materiais apresenta importantes vantagens competitivas.

1. CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS

Matérias-primas	O silício (Si) é o elemento maioritário na crosta terrestre (75 % em peso)
Extracção	Alteração da paisagem
Energia	Uso intensivo de energia
Segurança	Possibilidade da presença de metais tóxicos como chumbo, cádmio ou outros
Reciclabilidade	Recicláveis antes de cozedura. Não recicláveis após cozedura (Válido para cerâmicos cristalinos)

Os cerâmicos quer os cristalinos quer os não cristalinos ou vítreos individualizam-se dos outros sólidos por um conjunto de propriedades físicas que lhes são comuns.

2. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CERÂMICOS

- densidade intermédia entre metais e polímeros
- ponto de fusão elevado
- elevada estabilidade química (corrosão baixa)
- baixa condutibilidade térmica e eléctrica

064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 3

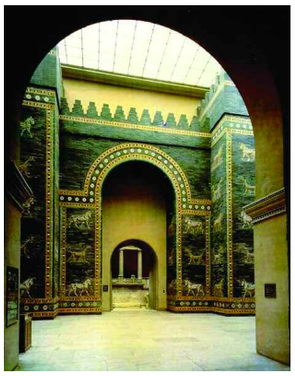


Fig. 5a

Fig. 5b

Fig. 6

Figura 5 – Porta de Ishtar, na Babilónia, séc. VII a.C. (a); detalhe da mesma porta (b) (Museu Pergamon, Berlim)

Figura 6 – Túmulo do primeiro imperador da China, Qin Shi Huang (221-206 a.C.), descoberto em 1974. Um conjunto de galerias alberga, para além de figuras de cavalos e carros em bronze, um numeroso exército, de aproximadamente 7000 peças em terra-cota

Figura 7 – O mosaico, peça decorativa central na Catedral de Hagia Sophia em Constantinopla (Istambul), séc. IV

Figura 8 – Muralha do Castelo de Beersel, Bélgica, onde é notória a construção em tijolo normalizado, séc. XIII

Figura 9 – O retrato de Marco Polo (a) ilustra uma edição de Viagens de Marco Polo, ditada pelo autor em 1300 e impressa em Nuremberga em 1477. Marco Polo terá visitado a China por volta de 1275, onde permaneceu durante 17 anos a convite do Imperador Kublai Khan (1260–1294). A porcelana chinesa (b) é retratada na obra

- baixo coeficiente de dilatação
- baixa maleabilidade (não podem ser prensados em folhas)
- baixa ductilidade (não podem ser estirados em fios)
- baixa resistência mecânica (fragilidade elevada, tenacidade baixa)

A interpretação destas propriedades baseia-se nas características estruturais. Os cerâmicos são compostos inorgânicos formados por elementos metálicos e elementos não metálicos (Fig. 11).

3. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS CERÂMICOS

1. Os cerâmicos podem definir-se como sólidos inorgânicos, constituídos por elementos metálicos e não metálicos; são, frequentemente, óxidos, nitretos ou carbonetos
2. Os cerâmicos apresentam uma ligação química predominantemente iónica e covalente
3. As estruturas características dos cerâmicos são tridimensionais e relativamente compactas
4. Os minerais naturais de alumino-silicatos apresentam estrutura em camadas ou em cadeias

O facto de os materiais cerâmicos terem, na sua constituição, dois ou mais elementos químicos distintos, confere às suas estruturas cristalinas uma certa complexidade.

Por exemplo, no que diz respeito à ligação química, esta pode variar desde uma ligação covalente pura, quando estamos presente compostos formados por um só elemento, como é o caso do diamante ou da grafite, até uma ligação iónica pura, o que acontece em compostos como NaCl ou CaF_2, ao contrário do observado nos metais, onde a ligação característica é a ligação metálica (ver primeira parte do artigo, no número anterior).

Para os cerâmicos em que a ligação química é preferencialmente iónica, as estruturas cristalinas podem considerar-se formadas por iões, em vez de átomos. A ligação iónica resulta da transferência de electrões de um átomo para o outro. Por exemplo, no cristal NaCl, um electrão do sódio é transferido para o cloro, dando origem às espécies Na^+ e Cl^-. A ligação iónica surge então da atracção electrostática entre iões Na^+ e Cl^-. A atracção electrostática é não direccional, pelo que cada catião Na^+ atrairá aniões Cl^-, igualmente em todas as direcções. NaCl é um exemplo de um cristal iónico, onde o empilhamento de Na^+ e de Cl^- é feito de forma a maximizar o número de vizinhos de sinal contrário, em torno de cada ião. Neste cristal existem seis aniões Cl^- em torno de cada catião Na^+ ($NC_{Na} = 6$) e seis catiões Na^+ em torno de cada anião Cl^- ($NC_{Cl} = 6$).

4. LIGAÇÃO QUÍMICA IÓNICA

Caracteriza-se por forças interactómicas relativamente intensas e não direccionais, resultante de forças electrostáticas entre catiões e aniões, função da distância entre núcleos.

~ 340 – 800 kJ.mol-1

Ora, como os cerâmicos podem apresentar uma grande diversidade de iões, com raios que podem diferir consideravelmente, as formas de maximizar a compactação, mantendo a electroneutralidade, são múltiplas. No entanto, nos cerâmicos de acentuado carácter iónico observa-se um predomínio das estruturas hexagonal compacta (hc) (Fig. 12) e cúbica de faces centradas (cfc) (Fig. 13) (onde os iões maiores ocupam as posições da rede cfc e os outros ocupam algumas das posições intersticiais). Em compostos iónicos, o tipo de empilhamento e o número de coordenação pode ser muitas vezes previsto pela razão entre os raios iónicos (Fig. 14).

Aos cerâmicos de acentuado carácter iónico são comuns um conjunto de propriedades como, por exemplo, a elevada solubilidade em líquidos polares e a elevada condutibilidade eléctrica quando fundidos, atribuído à sua constituição iónica.

A ligação covalente, por outro lado, resulta da partilha de um ou mais pares de electrões entre dois átomos e é, por isso, fortemente direccional. A ocupação do espaço é condicionada quer pelos ângulos das ligações quer pelas dimensões atómicas, observando-se números de coordenação substancialmente inferiores aos encontra-

064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 4

Fig. 7

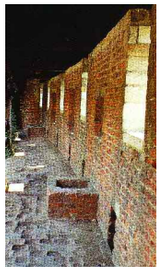


Fig. 8

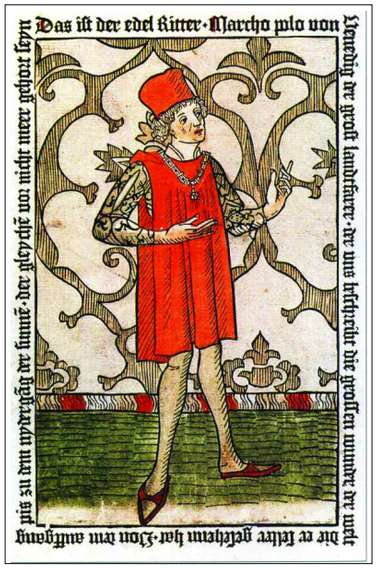


Fig. 9 (b)

Fig. 9 (a)

5. CERÂMICOS PREDOMINANTEMENTE IÓNICOS

Estrutura	Tipo	Empilhamento	$NCC_{ATIÃO}$	$NC_{ANIÃO}$	Exemplos
Cloreto de sódio	AX	fcc	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cloreto de césio	AX	cs	8	8	CsCl
Blenda	AX	fcc	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX_2	cs	8	4	CaF_2, UO_2, ThO_2
Perovskita	ABX_3	fcc	12(A) 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$
Espinela	AB_2X_4	fcc	4(A) 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

fcc – estrutura cúbica de faces centradas
cs – estrutura cúbica simples

dos nos cristais iónicos ou nos metais. O diamante, por exemplo, com uma ligação covalente pura, apresenta um número de coordenação de 4.

6. LIGAÇÃO QUÍMICA COVALENTE

Caracteriza-se por forças interatómicas intensas e fortemente direccionais, resultante da partilha de electrões
~ 270 – 610 kJ.mol-1

Nos cerâmicos mais duros, mais refractários e mais resistentes, predomina a ligação covalente. O nitreto de boro (BN), o carboneto de silício (SiC), o nitreto de silício (SiN), nitretos de titânio (TiN) ou de zircónio (ZrN) e diamante (C), são alguns dos exemplos de grande utilização industrial.

Porém, nos cerâmicos observam-se quase sempre ligações com características intermédias entre a iónica e a covalente puras. Átomos diferentes atraem de forma desigual o par de electrões partilhado na ligação. Ao núcleo com maior poder de atracção dá-se a designação de mais electronegativo. O carácter iónico da ligação dependerá, assim, da electronegatividade dos átomos presentes.

O ponto de fusão de um sólido representa a temperatura à qual o material terá de ser aquecido para quebrar as suas ligações químicas. Os cerâmicos apresentam pontos de fusão muito elevados, reflectindo, pois, as intensas energias de ligação. Por exemplo, a sílica (SiO_2) ou a alumina (Al_2O_3) apresentam pontos de fusão de 1715 °C e 2050 °C, respectivamente. Os carbonetos de silício (SiC), tungsténio (WC), apresentam pontos de fusão de 2500 °C e de 2850 °C, e os carbonetos de titânio (TiC) e de háfnio (HfC), de 3120 °C e de 4150 °C, respectivamente. Por esta razão, no fabrico de cerâmicos não é possível, ao contrário do que se passa com os metais, os vidros ou os polímeros, fundir e vazar em molde. Este facto deve-se à elevada refractariedade característica dos cerâmicos, exigindo processos de fabrico específicos para esta classe de materiais.

A aplicabilidade dos materiais cerâmicos é limitada, no entanto, pelo desempenho mecânico, inferior ao dos metais. Em geral, os materiais cerâmicos são duros e apresentam baixas tenacidade e ductilidade. Valores típicos de dureza em cerâmicos são, por exemplo, em dureza de Knoop, 2100 para alumina (Al_2O_3) e carboneto de tungsténio

064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 5

7. CERÂMICOS PREDOMINANTEMENTE COVALENTES

Estrutura	Empilhamento	Ligação química	Exemplos
Blenda* (estrutura cúbica de diamante)	fcc	covalente pura	Diamante**
Grafite	h	covalente pura, Van der Waals	Grafite**
Blenda	fcc	covalente	SiC, BN

FCC – estrutura cúbica de faces centradas
H – estrutura hexagonal plana
* Caso particular da blenda, onde as posições A e X são preenchidas pelo mesmo elemento, neste caso o carbono (C); daí a designação de estrutura cúbica de diamante
** Formas alotrópicas do carbono, *i.e.*, mesma composição química e diferentes estruturas cristalinas

(WC), 2500 para carboneto de silício (SiC), 2800 para carboneto de boro (B4C) e 7000 para diamante (C). A principal desvantagem relaciona-se, no entanto, com a fractura frágil, precedida de uma reduzida deformabilidade. O módulo de Young, que caracteriza o domínio da deformação elástica, varia nos cerâmicos entre 70 e 500 GPa, valor ligeiramente superior ao dos metais. Por exemplo, 260 GPa numa espinela ($MgAl_2O_4$), 393 GPa na alumina (Al_2O_3), 430 GPa no carboneto de silício (SiC) e 304 no nitreto de silício (Si_3N_4).

No fabrico de cerâmicos tradicionais usam-se matérias-primas naturais. Os minerais alumino-silicatos, o quartzo e o feldspato, de origem local, com graus de pureza variável mas baixo custo, são as matérias-primas características destes cerâmicos. Um cerâmico tradicional, por exemplo o tijolo, após cozedura entre 900 °C e 1200 °C, é constituído essencialmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Os óxidos puros, com impurezas muitas vezes inferiores a um por

8. CERÂMICOS TRADICIONAIS

	COMPOSIÇÃO (% PESO)					
	SIO_2	AL_2O_3	K2O	MGO	CAO	OUTROS
Sílica refractária	96	-	-	-	-	4
Tijolo refractário	50-70	45-25	-	-	-	5
Mulite refractária	28	72	-	-	-	-
Porcelana isolante	61	32	6	-	-	1
Porcelana esteatite	64	5	-	30	-	1
Cimento portland	25	9	-	-	64	2

064-068 Eng 1.qxp 1/3/06 7:06 PM Page 6

Fig. 10

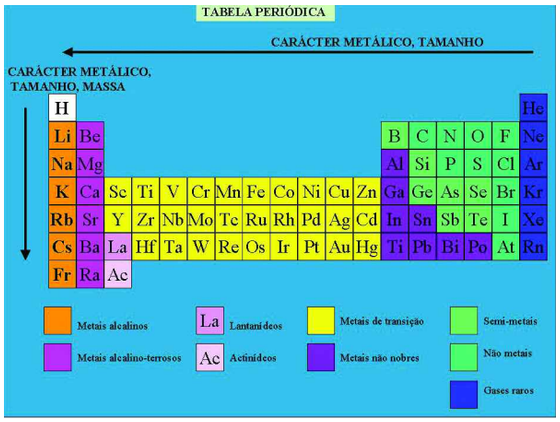


Fig. 11

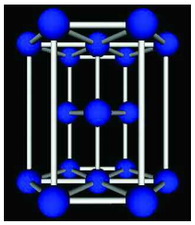


Fig. 12

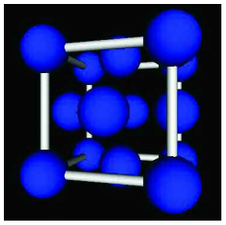
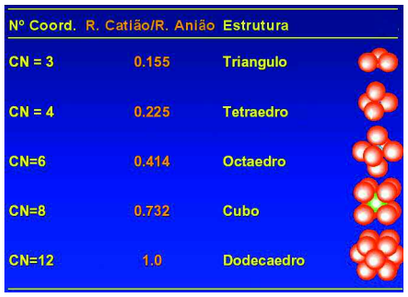


Fig. 13



Nº Coord.	R. Catião/R. Anião	Estrutura
CN = 3	0.155	Triangulo
CN = 4	0.225	Tetraedro
CN=6	0.414	Octaedro
CN=8	0.732	Cubo
CN=12	1.0	Dodecaedro

Fig. 14

Figura 10 – Reprodução de selo comemorativo do tricentenário da morte de J. F. Bottger (1917), fundador da Meissen Porzellan

Figura 11 – Tabela Periódica

Figura 12 – Estrutura hexagonal compacta (hc)

Figura 13 – Estrutura cúbica de faces centradas (cfc), onde os iões maiores ocupam posições da rede cfc e os outros ocupam algumas das posições intersticiais

Figura 14 – Em compostos iónicos, o tipo de empilhamento e o número de coordenação pode ser previsto, muitas vezes, pela razão entre os raios iónicos

cento em peso ou, por vezes, com impurezas na ordem de partes por milhão (ppm), são utilizados no fabrico de cerâmicos técnicos, nas indústrias electrónica e automóvel, por exemplo, onde as exigências de projecto são elevadas. Nestes óxidos, os custos dos processos de purificação e processamento contrasta fortemente com o custo das matérias-primas tradicionais, de graus de impureza variáveis mas disponíveis localmente. ■

* professora do dep. de eng. materiais do IST

BIBLIOGRAFIA

Understanding Materials Science: History, Properties, Applications, Rolf E. Hummel, Springer-Verlag, New York. 2nd Ed. 1998.

Properties of Materials, Mary Anne White, Oxford University Press, 1999.

Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering, Yet-Ming Chiang, D. Birnie III, W. D. Kingery