



Aspectos químicos e estruturais dos materiais cerâmicos AX, ABX e Silicato derivados: uma breve revisão

Juliana Pitta¹ – julianalupitta.jp@gmail.com

Pedro Henrique de Souza Marques¹ – marquesph99@gmail.com

Thiago Henrique dos Santos¹ – thiago_santos_henrique@hotmail.com

José Augusto Teixeira¹ – jose.teixeira@ifpr.edu.br

Alexandre da Silva Avincola¹ – alexandre.avincola@ifpr.edu.br

Akislelen de Oliveira Torquette¹ – akislelen@hotmail.com

1 – Instituto Federal do Paraná – IFPR Paranavaí

Resumo: Os materiais cerâmicos são conhecidos desde 500 a.C., sendo amplamente difundidos em todo o mundo. A palavra cerâmica se originou do termo *keramikos* que significa argila queimada. No entanto, os materiais cerâmicos não são apenas os derivados de argila. Assim o objetivo deste trabalho é descrever um panorama geral, com caráter de revisão bibliográfica, da influência dos aspectos estruturais dos materiais cerâmicos em relação a suas características químicas, principalmente aqueles com aplicações na engenharia. De acordo com a literatura, as cerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos, sendo a maioria formada por elementos metálicos e não-metálicos. Dentre as diversas classes de estruturas cerâmicas, a literatura aborda os tipos AX, ABX e Silicato derivados como sendo os principais tipos de estruturas cristalinas. A compreensão da estrutura química, dos tipos de ligações interatômicas e dos empacotamentos atômicos, influenciam nas características físicas e químicas dos materiais, contudo, muitas vezes, a organização desses sistemas é modificada por alguns defeitos ocasionados ao longo dos arranjos dos átomos, como, por exemplo, mudança da posição de um átomo (defeito de Frenkel) ou vacância nessa mesma rede (defeito de Schottky). Assim, com este estudo teórico, foi possível observar que os materiais cerâmicos são sistemas complexos, em que suas propriedades estão atreladas ao arranjo estrutural dos átomos que constituem esse material.

Palavras-chave: Cerâmicas; Aspectos químicos das cerâmicas; Cerâmicas AX; Cerâmicas ABX;

Silicato derivados.

1. Introdução

Os materiais cerâmicos surgiram por volta de 500 a.C. e o aprimoramento desses materiais teve ascensão a partir do ano de 1950 com os ceramistas italianos da época (NETO, 2007). O termo “cerâmica” se origina da palavra *keramikos*, que significa argila queimada. Essa designação faz referência ao processo de tratamento térmico que são submetidas as matérias-primas desses materiais. Tais processos são realizados com a finalidade de obter as propriedades desejáveis características desses materiais (CALISTTER, 2012).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmicas (ABCERAM), são definidos e classificados como materiais cerâmicos todos os materiais não-metálicos e inorgânicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas.

São diversas as estruturas dos materiais cerâmicos. Tais materiais podem ser encontrados/obtidos na forma amorfa, cristalina ou até mesmo com estrutura mista, contendo em um mesmo material cerâmico uma fase amorfa e outra cristalina.

As estruturas das cerâmicas são influenciadas principalmente pelo tipo de interação química que ocorre entre seus átomos e pelo arranjo tridimensional (empacotamento) adotado pelos mesmos.

Dentre a diversidade de estruturas e arranjos de um material cerâmico, destacam-se as estruturas cristalinas do tipo AX, ABX e silicato derivados, devido a sua alta utilização em materiais de engenharia. Além disso, outros arranjos iônicos podem surgir e com isso conferir organização espacial e estrutural distinta para o material formado (BARSOUM, 2003).

Assim, o objetivo deste trabalho é descrever um panorama geral, com caráter de revisão bibliográfica, da influência dos aspectos estruturais dos materiais cerâmicos em relação a suas características químicas, principalmente aqueles com aplicações na engenharia.

2. Discussão

Essa seção refere-se à discussão teórica de alguns aspectos gerais das cerâmicas, sua formação, seus tipos de estruturas, defeitos e imperfeições.

2.1. Aspectos gerais da formação das cerâmicas

As cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, sendo a maioria é formada por elementos metálicos e não-metálicos. Possuem ligações que variam de caráter totalmente iônico até totalmente covalente dependendo das temperaturas a que são submetidas e das espécies químicas que compõem a estrutura da cerâmica (HOUSECROFT, 2013; BROWN, 2005).

As ligações iônicas são resultado da interação entre átomos que se encontram na forma de íons (cátion e ânions), formados pela perda ou ganho de elétrons, que são mantidos unidos por meio da interação eletrostática existente entre as cargas opostas. Segundo Atkins (2012), os sólidos iônicos são constituídos por átomos ou moléculas carregadas (íons) dispostos de forma regular.

As ligações covalentes diferentemente das iônicas não formam íons (cátion e ânions), mas são resultado do compartilhamento de elétrons entre os átomos (ATKINS, 2012).

2.2. Cerâmicas de estruturas cristalinas

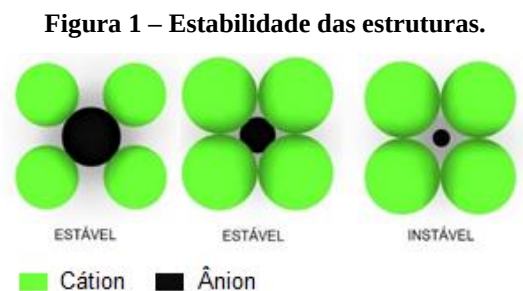
Os materiais cerâmicos formados por

espécies químicas eletricamente carregadas, isto é, espécies predominantemente iônicas. Possuem seus íons dispostos em um arranjo ordenado em toda sua extensão. Esse arranjo, ordenado de íons, confere ao material cerâmico uma estrutura cristalina sólida e termodinamicamente estável.

A estrutura cristalina é influenciada pela magnitude das cargas elétricas dos íons e também pelo tamanho dos cátions e ânions. A primeira influência ocorre, porque essa estrutura deve conter o mesmo número de cargas positivas e negativas para estar eletricamente neutra. Já a segunda está relacionada ao tamanho do raio dos cátions e ânions. O cátion, por sua vez, possui um raio iônico menor que o do ânion, contudo, para que uma estrutura cristalina se estabilize, é necessário que o cátion esteja envolto por ânions, mantendo um contato mínimo entre os dois (HOUSECROFT, 2013; BROWN, 2005).

Algumas propriedades físico-químicas do material são influenciadas pelo raio iônico e pela carga, como, por exemplo, quando a estrutura possui raios pequenos e altos valores de carga, os óxidos (cerâmicas) de alumínio Al_2O_3 e MgO , pontos de fusão 2072°C e 2852°C , respectivamente, são utilizados como materiais refratários, uma vez que resistem à elevadas temperaturas. Em contrapartida, os óxidos como o Na_2O e o K_2O possuem ponto de fusão bem menores, aproximadamente 1100°C e 490°C , respectivamente, devido às suas cargas inferiores e maiores raios (ATKINS, 2012).

Uma estrutura cristalina é considerada instável quando os ânions não interagem efetivamente com o cátion, que se encontra no centro da estrutura, conforme representado na Figura 1 (BARSOUM, 2003).



Fonte: elaboração própria.

Pode-se citar alguns exemplos de estruturas cristalinas, sendo elas:

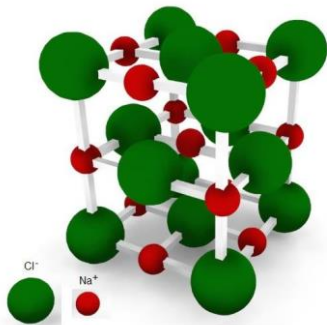
- **Estrutura cristalina do tipo AX**

Os compostos AX são aqueles em que o material apresenta o mesmo número de cátions e ânions, ou seja, um elemento eletricamente neutro, no qual o cátion é representado por A e o ânion por X. Caso as cargas dos cátions e dos ânions forem diferentes, o raio iônico é $\neq 1$ (CALLISTER, 2012).

Alguns compostos que assumem as características do tipo AX são: estrutura do cloreto de sódio (NaCl), de cloreto de cério (CsCl), de sulfeto de zinco (ZnS) e o fluoreto de cálcio (CaF₂).

A estrutura cristalina do tipo AX é representada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura cristalina do tipo AX.



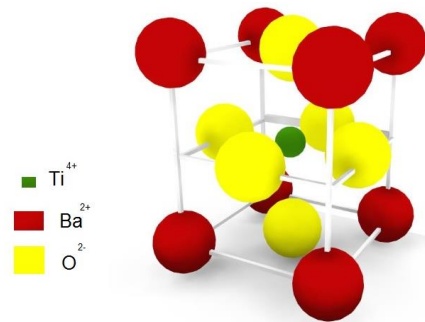
Fonte: elaboração própria.

- **Estrutura cristalina do tipo ABX**

As estruturas do tipo ABX, diferentemente das estruturas do tipo AX, possuem mais que um tipo de cátion, que são representados pelas letras A e B e o ânion representado pela letra X. Quando submetida a temperaturas acima de 120,0°C, essa estrutura se caracteriza com forma cúbica (HOUSECROFT, 2013).

Um composto que assume essas características é o titanato de bário (BaTiO₃), estando presente nesse material uma estrutura cristalina de perovskita, exemplificado na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura cristalina do tipo ABX.



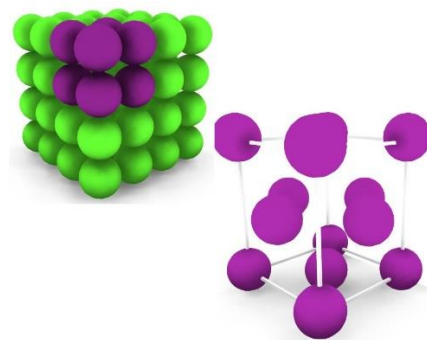
Fonte: elaboração própria.

- **Estruturas cristalinas a partir de ânions com arranjo compacto**

Esse tipo de estrutura cristalina ocorre, a partir da compactação dos ânions, pelo fato de seu raio iônico ser maior que o do cátion. Dessa forma, quando é realizado o processo de empilhamento dos planos os ânions se alojam ao entorno dos cátions, que se encontram nos interstícios criados após o empilhamento (CALLISTER, 2012).

As posições intersticiais podem ser tetraédricas ou octaédricas de acordo com a quantidade de átomos que são empilhados, como ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Estrutura cristalina de ânions com arranjo compacto.



Fonte: elaboração própria.

2.3. Cerâmicas à base de silicatos

Um dos elementos encontrados em maior quantidade na superfície terrestre são os silicatos, que são compostos basicamente por silício e oxigênio (VLACK, 2000).

As estruturas cristalinas desse material são

caracterizadas por arranjos tetraédricos, nas quais o átomo de silício se encontra envolto por quatro átomos de hidrogênio e por esse motivo está carregado negativamente (BARSOUM, 2003).

Geralmente os silicatos possuem uma natureza covalente, o que o descaracteriza como iônico. Esse composto, por sua vez, necessita de um elétron adicional aos quatro átomos presentes em sua estrutura eletrônica para tonar-se estável (CALLISTER, 2012).

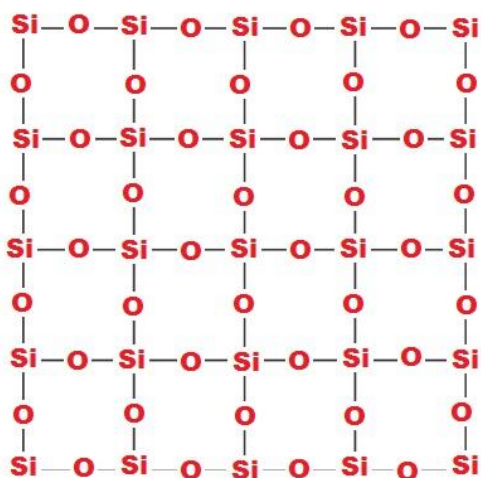
2.3.1 Sílica

O dióxido de silício (SiO_2) é eletricamente neutro e estável quando os átomos de oxigênio que se encontram nos vértices de um tetraedro são compartilhados entre os outros tetraedros que estão próximos dele. Uma estrutura cristalina se forma quando os tetraedros estão dispostos de maneira regular e organizada. A sílica pode se apresentar em três estruturas cristalinas distintas, o quartzo, a cristobalita e a tridimita (LEE, 1996).

2.3.2 Vidros à base de sílica

A sílica (Figura 5) é o principal composto utilizado na produção de vidros, visto que a areia utilizada no processo deve conter no mínimo 98,5% de SiO_2 (para vidros planos a porcentagem deve ser maior que 99%).

Figura 5 – Representação estrutural bidimensional da ligação das moléculas de SiO_2 .



Fonte: elaboração própria.

Embora existam, além da areia, outras matérias-primas para esse método de fabricação, a sílica continua sendo principal componente no processo, visto que os vidros, na maioria dos casos, contêm de 70,0 a 74,0% desse composto, se tornando imprescindível para esse procedimento (LUZ; et al, 2005).

3. Imperfeições e impurezas nas cerâmicas

Uma vez que os materiais cerâmicos possuem suas estruturas cristalinas formadas por diferentes íons, os quais dependem do tipo de cerâmica preparada e de sua finalidade de aplicação, podem ocorrer defeitos e imperfeições durante o preparo destes materiais, cujos são característicos dos íons presentes na composição química de cada estrutura cerâmica.

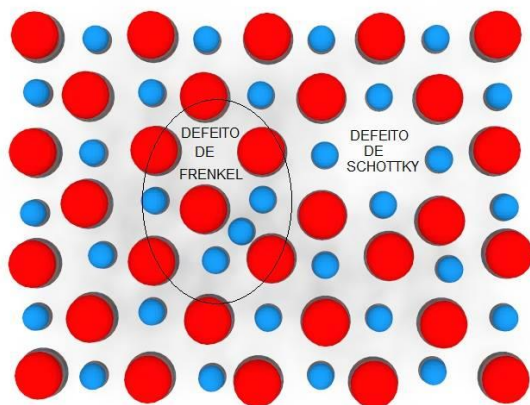
A estrutura de defeitos é utilizada comumente para explicitar os tipos de defeitos atômicos que ocorrem nas cerâmicas e suas concentrações. Para que essa estrutura de defeitos seja considerada, é necessário que atenda as condições de neutralidade, em que o número de cargas positivas e negativas é o mesmo (CALLISTER, 2012).

O defeito de Frenkel (Figura 6) é dado por conta do cátion que se desloca da sua posição natural para um interstício, gerando uma lacuna catiônica e um cátion intersticial. Porém essa mudança não afeta a carga do cátion, mantendo assim a sua carga positiva (CALLISTER, 2012).

O defeito de Schottky é decorrente da remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal, que se realocam em uma superfície externa, gerando assim uma lacuna catiônica e outra aniônica. Esse defeito não causa alteração na razão entre o número de cátions e ânions.

Portanto, se não tiver nenhum outro defeito, além desses citados anteriormente, o material é estequiométrico, ou seja, a razão prevista para cátions e ânions permanece a mesma (CALLISTER, 2012).

Figura 6 – Defeito de Frenkel.



Fonte: elaboração própria.

3.1 Impurezas

As impurezas são geradas por átomos que se incorporam de forma substitucional ou intersticial a uma estrutura sólida. Pelo fato da estrutura ser composta por cátions e ânions, uma impureza substitucional substituirá o íon que possui mais semelhança em seu aspecto elétrico. No entanto, se a impureza for responsável por gerar um cátion, ele substituirá um cátion hospedeiro.

Existem alguns casos em que a impureza possui carga diferente das cargas presentes nos íons hospedeiros, nesse caso uma maneira dessa diferença ser compensada é através da formação dos defeitos na rede (CALLISTER, 2012).

4. Conclusão

Após este estudo bibliográfico, foi possível apresentar um panorama geral da química que envolve as estruturas dos materiais cerâmicos e concluir que a química que reflete tais estruturas, sejam elas cristalinas ou amorfas, é muito complexa.

Como mencionado no decorrer do texto, são diversas as estruturas que um material cerâmico pode adquirir. As espécies químicas que formam as estruturas das cerâmicas, quando se ligam entre si, podem assumir ligações com características: desde totalmente iônica a puramente covalente; sendo a primeira mais encontrada entre as cerâmicas com estrutura cristalina.

Por meio de evidências fornecidas por diversos autores, verificou-se que a estrutura dos materiais cristalinos cerâmicos é influenciada, principalmente, pela carga de seus cátions e ânions e volume atômico.

Ao ser analisada a composição química e estrutural das cerâmicas, com base em recursos teóricos, pode-se validar a existência de alguns defeitos ocasionados durante o preparo dos materiais cerâmicos, característicos dos íons presentes na composição química de cada estrutura.

Em suma, as cerâmicas, comumente vistas como um material simples, possuem uma enorme complexidade em sua composição química e estrutural.

5. Referências

ABCERAM. **INFORMAÇÕES TÉCNICAS - DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO.** (s.d.). Disponível em: <<http://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em: 13 de abril de 2018.

ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente.** 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics.** 1.ed. Londres: IOP, 2002.

BROWN, Theodore L.; LEMAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce Edward. **Química: a ciência central.** 9. ed. São Paulo: Pearson Education, 2005.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. **G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARP, Wendy. **Química inorgânica.** Rio de Janeiro: LTC, 2013.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Blucher, 1999.

LUZ, Adão; LINS, Fernando. **Areia industrial** (2005). Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1041/3/05.AREIA%20INDUSTRIAL%20ok.pdf>>. Acesso em: 20 de abril de 2018.

NETO, G. S. **Estudo de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte para Uso em Revestimento Poroso: Influência do Teor de dolomita e temperatura de calcinação nas propriedades físico mecânicas.** (Tese de doutorado). UFRN, Rio Grande do Norte, 2007.

WEBER, A. C. L. *et al.* Efeito da variação dos teores de dopantes nas propriedades dielétricas de uma

cerâmica a base de titanato de bário. In: **Anais do 51o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador**. 2007. p. 11-24.

VAN VLACK, LAWRENCE H., **Princípios de Ciência e Tecnologia de Materiais**, 1a ed., São Paulo, Editora Campus, 1994.