

ESTUDO CINÉTICO DA CRISTALIZAÇÃO DA BIOCERÂMICA DE DISSILICATO DE LÍTIO OBTIDA ATRAVÉS DA SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

F. A. Santos^{1,3}, E. Davim⁴, M. H. F. V. Fernandes⁴, C. Santos^{1,2}, D. G. Pinatti¹, D. R. R. Lazar³

¹EEL - USP (Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo) - Polo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Mondesir, PC 116, Lorena, SP, Brasil

²UNIFOA- MeMAT (Centro Universitário de Volta Redonda - Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão) - V. Redonda (RJ), Brasil

³IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) - Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP: 05508-000, São Paulo, SP, Brasil

⁴UA (Universidade de Aveiro) – Campos Universitário de Santiago, CP: 3810-193, Aveiro, Portugal

felipeantunes@usp.br

RESUMO

No presente trabalho o estudo do processo de cristalização do dissilicato de lítio produzido por fonte alternativa (sílica da casca de arroz), e comparativamente por fonte comercial (sílica comercial) foi realizado. A estequiometria utilizada foi 66%.molSiO₂:33%.molLiO₂. Os estudos de cristalização e cálculos cinéticos foram realizados através de análise térmica diferencial (DTA), e foi possível estudar o comportamento das curvas de acordo com a variação das taxas (5; 10; 15; e 20°C/min), das granulometrias (63µm, 250µm e 1mm), e pela influência da substituição da SiO₂ comercial pela de casca de arroz. A caracterização estrutural foi realizada por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para caracterização química utilizou-se fluorescência de raios X (FRX). Os resultados preliminares mostram que a substituição da fonte de sílica é bastante promissora, já que as propriedades obtidas são bastante similares.

Palavras Chave: Dissilicato de lítio, sílica (SiO₂) da casca de arroz, processo de cristalização, vitrocerâmica, biomaterial.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maioria das matérias-primas cerâmicas para odontologia comercializadas no Brasil é de origem estrangeira. Dentre esses materiais, encontram-se as cerâmicas para materiais de infra-estrutura de próteses restauradoras (pilares, casquetes, etc) desenvolvidos com cerâmicas oxidas como alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) e porcelanas feldspáticas ou vitrocerâmicas a base de leucita e/ou dissilicato de lítio.

Para a confecção das próteses, sistemas de usinagem CAD/CAM utilizam como matéria-prima, blocos cerâmicos das mais variadas composições, tais como Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, ZrO_2 , porcelanas aluminizadas, vitrocerâmicos de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, entre outros. Dentre as cerâmicas de infra-estrutura, cerâmicas a base de dissilicato de lítio possuem grande destaque, devido as suas propriedades químicas, estéticas e mecânicas e por permitirem a confecção de próteses a partir de usinagem CAD/CAM com elevada precisão dimensional, com possibilidade de restauração imediata em pacientes.

A variação na granulometria, bem como na taxa de aquecimento do material, altera o comportamento cinético relativo à cristalização do vidro. Ou seja, há uma alteração no comportamento que diz respeito à cristalização do vidro, na transição para vitrocerâmica. Os picos de cristalização tendem a deslocarem-se para temperaturas mais elevadas a medidas que se aumentam taxa e/ou granulometria do material ^(1,2)

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da variação das taxas de aquecimento, da granulometria das partículas e da substituição das matérias-primas na cinética de cristalização de vidros baseados no sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 1 mostra o fluxograma de atividades propostas que apresenta as principais etapas experimentais realizadas no presente trabalho.

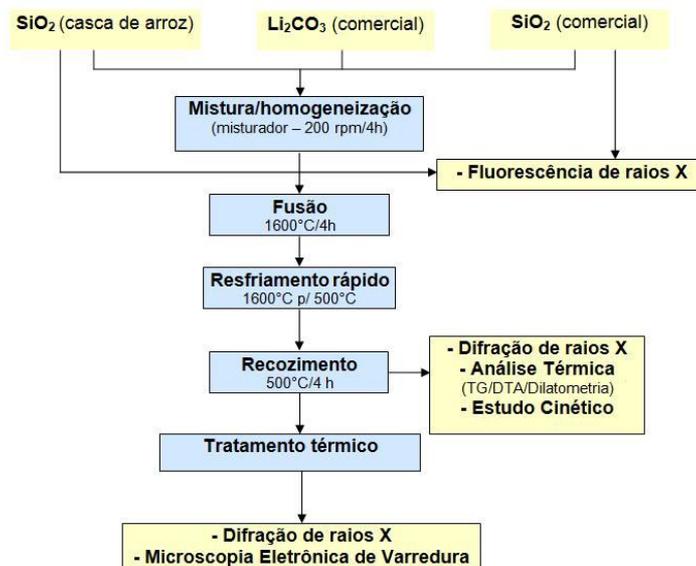


Figura 1 – Fluxograma contendo as atividades realizadas para o desenvolvimento desse trabalho.

Nesse trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Óxido de silício amorfo, SiO₂ de alta pureza, obtido a partir do processamento da casca de arroz. Por solicitação do fornecedor da sílica de casca de arroz, o nome do fabricante/fornecedor e a rota de fabricação, não será divulgado nesse trabalho
- Óxido de silício cristalino, quartzo, SiO₂ de alta pureza, importado – Fluka.
- Carbonato de Lítio, Li₂CO₃ de alta pureza, produto nacional - Synth.

Neste trabalho, dois materiais foram desenvolvidos, ambos com composição estequiométrica de 33,33%mol.de LiO₂ e 66,67%mol de SiO₂, a qual corresponde a 19,91% em peso de LiO₂ e 80,09% de SiO₂.

Os pós de Li₂CO₃, SiO₂ quartzo e SiO₂ amorfo da casca de arroz, foram pesados e misturados na composição estequiométrica do Li₂Si₂O₅, em moinho rotativo (200 rpm) por 1h utilizando vaso de polipropileno, bolas de Al₂O₃ e álcool como meio de moagem. Em seguida foram levadas a uma estufa, onde foram deixadas por cerca de 15 horas, para a secagem do álcool. Ainda como medida preparatória, as duas misturas de pó, citadas anteriormente, foram calcinadas em patamares de uma hora nas seguintes temperaturas: 400°C, 500°C, 600°C, 650°C e 700°C.

Após a moagem, secagem e calcinação as misturas de pós foram peneiradas e depois fundidas. As amostras foram levadas no cadinho de platina a um forno de

aquecimento vertical com rampa de aquecimento de 10°C/min até 1.550°C, e foram deixadas por uma hora neste patamar para homogeneização. Os fundidos foram vertidos em um molde de bronze para formação de pequenas barras, que foram rapidamente levadas à realização do recozimento por 3 horas. Em seguida as amostras foram submetidas a um resfriamento lento até a solidificação.

A partir dos resultados obtidos em caracterizações iniciais por análise térmica diferencial (DTA) no equipamento TG – DTA/DSC Setaram, e baseado na literatura⁽³⁾ foi possível planejar uma faixa de temperatura a qual originou a escolha das temperaturas referentes aos tratamentos térmicos. As temperaturas escolhidas para melhor representar a variação do comportamento na cristalização dos vidros, e que possibilitam a comparação entre os materiais foram as seguintes: 580, 590, 610, 640, 660 e 840°C. Todos os tratamentos térmicos descritos foram realizados com taxa de aquecimento de 10C°/min, mantendo a temperatura no patamar por 10 minutos e deixando esfriar lentamente até a temperatura ambiente.

Para caracterização inicial foram realizadas análises químicas por fluorescência de raios X (FRX) de ambas as sílicas, para essa análise os resultados foram obtidos por análise semi-quantitativa com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), método dos parâmetros fundamentais. Ainda como caracterização inicial, DRX das misturas estequiométricas das sílicas com o carbonato de lítio, bem como do vidro pós fusão e recozimento, foram realizadas.

Para análise do processo de cristalização foram realizadas DTAs em diferentes granulometrias ($< 63\mu\text{m}$, $63 < x < 250\mu\text{m}$ e $1 < x < 2\text{mm}$) e em diferentes taxas de aquecimento (5°C/min, 10°C/min, 15°C/min e 20°C/min) para ambos os vidros vindos das duas fontes de sílica, comercial e da casca de arroz. Também foram realizadas medidas por DRX das amostras após DTA fixando taxa de 15°C/min para efeito comparativo da influencia da granulometria no processo de cristalização, além de DRX e MEV das amostras tratadas termicamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química obtidos por fluorescência de raios X (FRX) para as sílicas utilizadas como matérias-primas.

Tabela 1 – FRX para a sílica pura da casca de arroz e comercial

Elemento / Composto	Porcentagem (%) – Sílica da casca de arroz	Porcentagem (%) – Sílica comercial
SiO ₂	99	98
CaO	0,4	< 0,05
SO ₃	0,3	-
Fe ₂ O ₃	0,2	0,07
MgO	0,1	0,09
K ₂ O	0,1	0,5
P ₂ O ₅	-	0,09
MnO	< 0,05	-
Al ₂ O ₃	< 0,05	0,7
NiO	< 0,05	-
CuO	< 0,05	-
SrO	< 0,05	< 0,05
ZrO ₂	< 0,05	< 0,05

De acordo com o resultado de FRX das sílicas foi possível notar a grande pureza encontrada em ambas as sílicas, bem como a diferença na variação da porcentagem dos óxidos presentes em cada uma delas, cujas conseqüentes proporções relacionadas às propriedades são insignificantes no que diz respeito à comparação entre elas, como o presente trabalho mostra nos resultados dispostos em seqüência.

As Figuras 2 (a) e (b) apresentam uma comparação entre os difratogramas de raios X (DRX) das amostras dos vidros a base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz (“S” e “SA”, respectivamente) antes da realização de análise térmica diferencial (ATD), e após a análise para as três diferentes granulometrias (63 µm, 250 µm e 1 µm) para uma mesma taxa de aquecimento (15°C/min).

De acordo com os DRXs das Figuras 2 (a) e (b) foi possível notar que a intensidade dos picos referentes aos planos cristalográficos das amostras após a realização das ATDs aumentam a medida que aumentamos o tamanho de partícula das amostras submetidas a essa análise térmica. O que pode nos indicar uma cristalização do tipo volumétrica em ambos os vidros, a base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz, já que no momento anterior a realização das ATDs os materiais eram amorfos como está representado nas figuras. As fases foram identificadas com o auxílio das fichas contidas no JCPDS ⁽⁴⁾.

Outra informação possível de ser extraída das figuras acima é a presença, quase que total, da fase dissilicato de lítio (Li₂Si₂O₅). No entanto, picos de baixa intensidade de metassilicato de lítio (Li₂SiO₃), principalmente no vidro a base de sílica comercial, estão presentes.

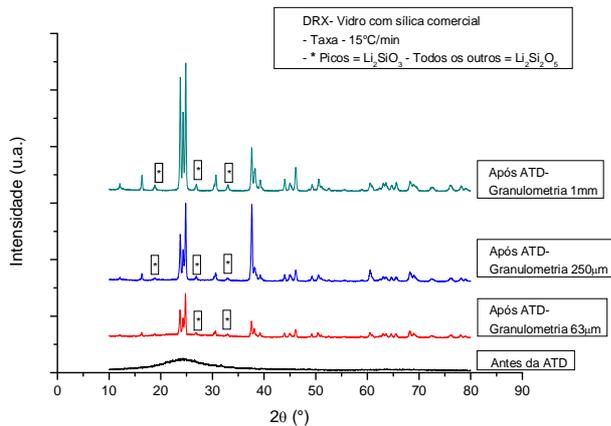


Figura 2 (a) - Difração de raios X antes e após realização das ATDs (15°C/min) para diferentes granulometrias no dissilicato de lítio obtido a partir de sílica comercial.

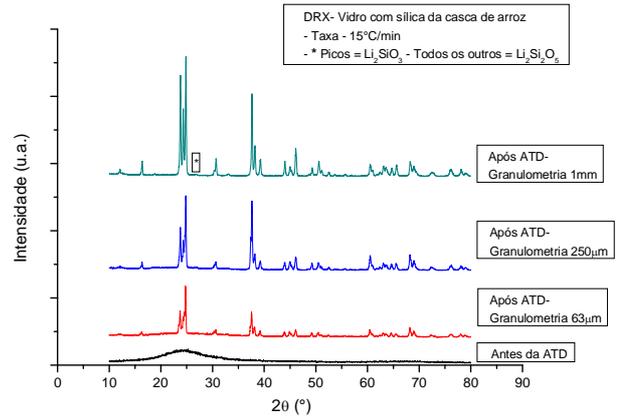


Figura 2 (b) - Difração de raios X antes e após realização das ATDs (15°C/min) para diferentes granulometrias no dissilicato de lítio obtido a partir de sílica da casca de arroz.

As Figuras 3(a) e (b) mostram a comparação entre os vidros de diferentes fontes de sílica, S e SA, fixando em cada uma delas as condições de granulometria e de taxa de aquecimento. Em 3 (a) a granulometria é de 1mm e a taxa de 10°C/min, já a Figura 3(b) possui a mesma granulometria porém com taxa de 20°C/min.

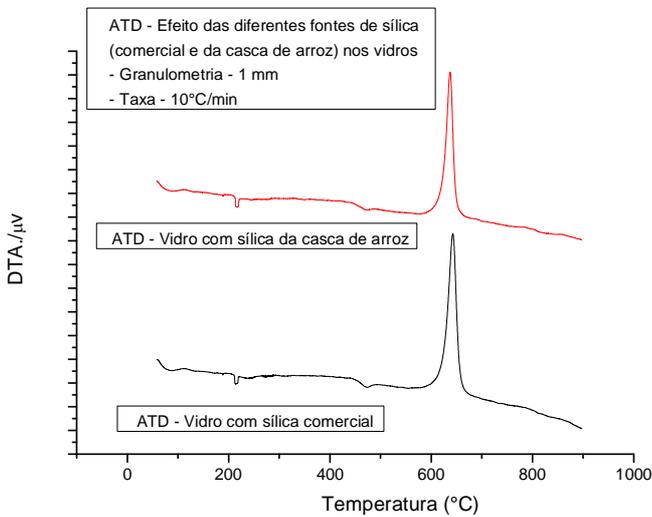


Figura 3 (a) - Efeito das Sílicas – Granulometria 1 mm e taxa de aquecimento de 10 °C/min

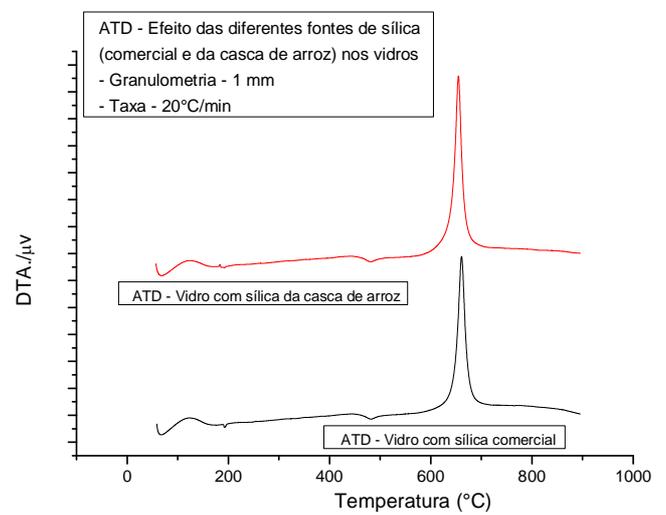


Figura 3 (b) - Efeito das Sílicas – Granulometria 1 mm e taxa de aquecimento de 20 °C/min

As Figuras 3(a) e (b) mostram dois casos de análises térmicas em que os vidros a base das duas fontes de sílica são submetidos à comparação. Nos dois casos são fixadas as variáveis da granulometria e da taxa de aquecimento da análise. A

granulometria de 1mm foi utilizada nos dois casos, porém, no primeiro, a taxa de aquecimento foi de 10°C/min e no segundo de 20°C/min. Pode-se notar que a fonte de sílica não foi determinante para uma possível alteração no comportamento térmico da amostra. A cristalização, em ambos os casos, acontece em uma faixa de temperatura muito próxima. As temperaturas máximas do pico de cristalização para os vidros a base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz, são ~ 643°C e ~ 638°C para taxa de 10°C/min, e ~ 661°C e ~ 655°C, para taxa de 20°C/min, respectivamente.

Nas Figuras 4(a) e (b) faz-se uma comparação entre as diferentes taxas de aquecimento na análise térmica, fixando as variáveis granulometria e fonte de sílica no vidro. Já nas Figuras 5(a) e (b) as variáveis fixadas foram as fontes de sílica nos vidros e a taxa de aquecimento da análise térmica, sendo possível comparar as diferentes granulometrias utilizadas.

De acordo com as comparações realizadas nas Figuras 4(a) e (b) é possível notar que, à medida que aumentamos a taxa de aquecimento, as reações de cristalização tendem a tardar e ocorrer de maneira mais intensa. Isso acontece porque o aumento da velocidade em que a temperatura sobe reduz o tempo em que o intervalo da reação acontece e descola para temperaturas mais altas essa ocorrência, pois não há tempo para que a reação ocorra em temperaturas mais baixas como aconteceria em menores taxas ^(2,5,6). A explicação pode ser entendida pelo fato de que em condições não isotérmicas, o estado do sistema que mais se aproxima do estado térmico de equilíbrio é o gerado por menores taxas de aquecimento ⁽⁷⁾.

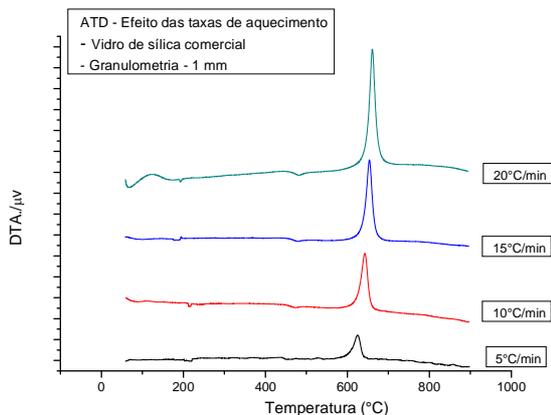


Figura 4 (a) - Gráficos comparativos para uma mesma granulometria (1 mm), com o vidro a base de sílica comercial (S)

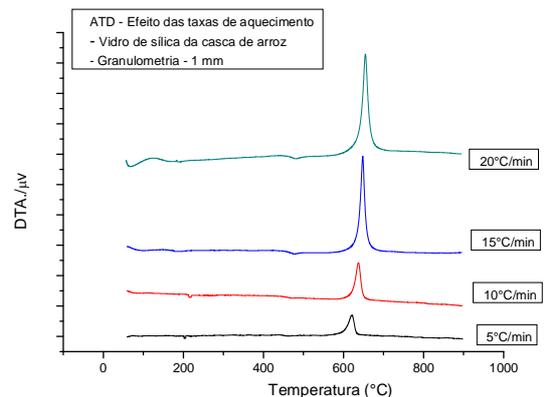


Figura 4 (b) - Gráficos comparativos para uma mesma granulometria (1 mm), com o vidro a base de sílica da casca de arroz (SA)

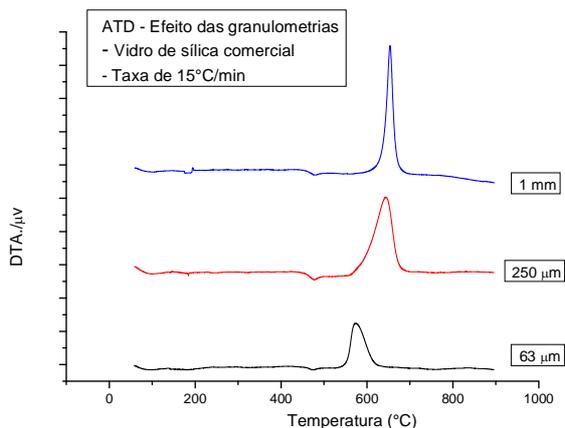


Figura 5 (a) - Análise comparativa do efeito da variação da granulometria nos vidros a base da fonte de sílica comercial (S) a uma taxa de 15°C/min

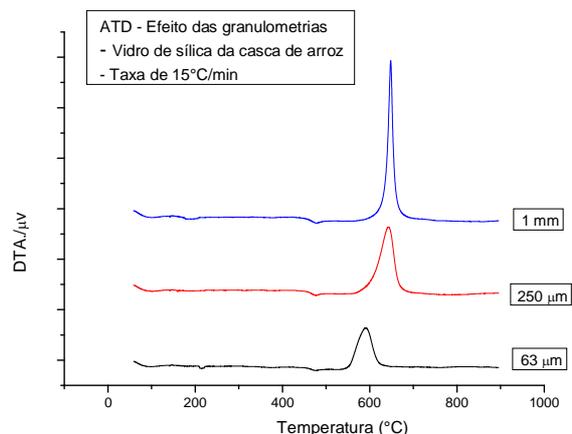


Figura 5 (b) - Análise comparativa do efeito da variação da granulometria nos vidros a base da fonte de sílica da casca de arroz (SA) a uma taxa de 15°C/min

As Figuras 5 (a) e (b) mostram que a comparação entre as granulometrias das amostras tem influencia parecida com o que ocorre na variação de taxa de aquecimento. Os picos de cristalização são deslocados para temperaturas mais altas a medida que a granulometria também aumenta. Essa ocorrência pode estar relacionada ao diferente contato térmico com o aquecimento que cada partícula deve ter. As partículas menores possuem mais superfície exposta ao calor, e por tanto o estado é mais próximo ao estado de equilíbrio, o que não ocorre com partículas maiores. Esse fato provoca o deslocamento dos picos para temperaturas mais altas, e aumento de intensidade na resposta elétrica causada pelo pico exotérmico de cristalização do material na análise térmica ⁽²⁾

A Tabela 2 mostra todos os resultados das temperaturas máximas dos picos de cristalização (T_p) obtidas de acordo com as três variáveis: fonte de sílica (S - obtida com sílica comercial, SA – obtida com sílica da casca de arroz), taxa de aquecimento e granulometria.

As Figuras 6 (a), (b), (c) e (d) mostram as micrografias eletrônicas de varredura das fraturas dos vidros S e SA (respectivamente de cima para baixo) tratados termicamente a 610°C e 840°C (respectivamente da esquerda para direita) com ampliação de 1000 vezes.

Tabela 2 – Temperaturas máximas dos picos de cristalização nas ATDs, para os vidros S e SA com diferentes granulometrias e taxas de aquecimento.

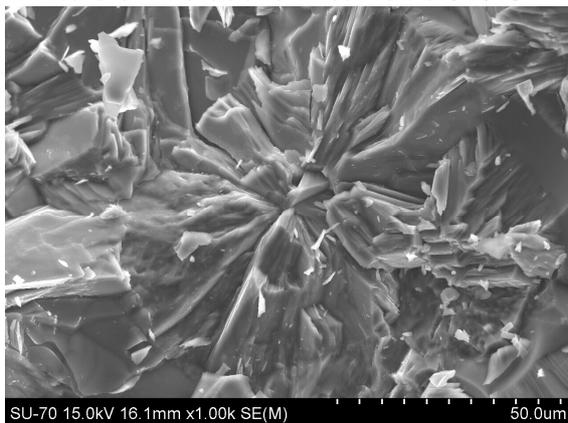
Tp (°C)		
Granulometria 63 µm	S	SA
5°C/min	553	567,4
10°C/min	567,4	581,34
15°C/min	574,4	590,86
20°C/min	583,7	597,82
	Granulometria 250 µm	
5°C/min	616,49	613
10°C/min	634,07	630,59
15°C/min	644,68	642,30
20°C/min	652,73	648,16
	Granulometria 1 mm	
5°C/min	625,19	620,78
10°C/min	642,56	637,36
15°C/min	653,76	647,94
20°C/min	660,88	654,61



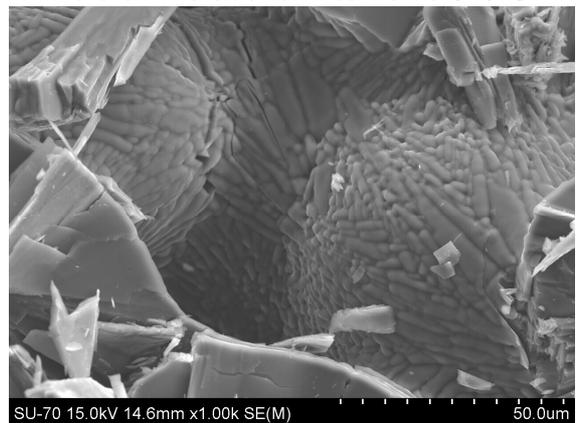
6 (a) - MEV 1.000 x vidro com sílica comercial – fratura – tratado termicamente 610°C



6 (b) - MEV 1.000 x vidro com sílica comercial – fratura – tratado termicamente 840°C



6 (c) - MEV 1.000 x vidro com sílica da casca de arroz – fratura – tratado termicamente 610°C



6 (d) - MEV 1.000 x vidro com sílica da casca de arroz – fratura – tratado termicamente 840°C

As Figuras 6 (a), (b), (c) e (d) mostram que microestruturalmente não há diferença morfológica significativa entre os vidros S e SA. Também é possível notar que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a morfologia se altera, as formas iniciais de agulha passam a tomar forma de bastonetes. Esse comportamento morfológico pode significar uma melhora na tenacidade à fratura do material, as trincas passam a ter maiores dificuldades de propagação^(8,9,10).

As Figuras 7 (a) e (b) mostram as frações cristalinas em função das temperaturas extraídas das análises térmicas para o vidros obtido com sílica comercial e com sílica da casca de arroz, 7 (a) e (b) respectivamente, ambas para granulometria de 63 μm e variando as taxas de aquecimento em 5, 10, 15 e 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

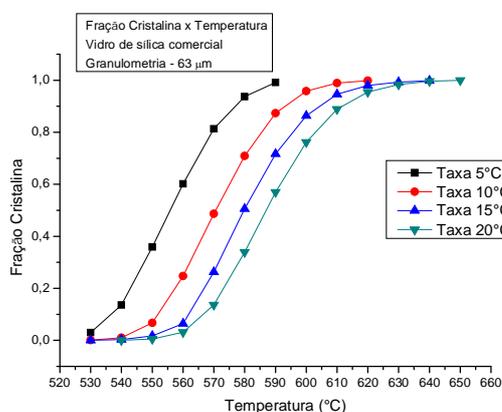


Figura 7 (a) - Frações cristalinas por temperatura do dissilicato de lítio obtido a partir da sílica comercial, com granulometria de 63 μm a diferentes taxas de aquecimento.

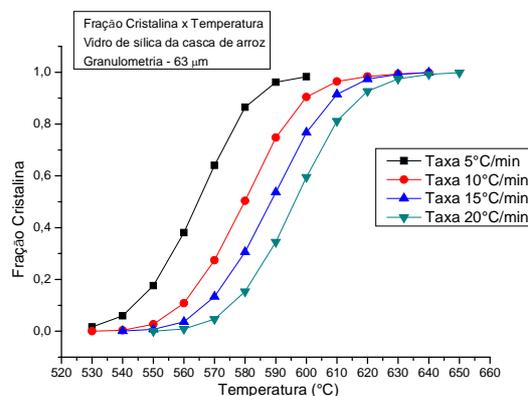


Figura 7 (b) - Frações cristalinas por temperatura do dissilicato de lítio obtido a partir da sílica da casca de arroz, com granulometria de 63 μm a diferentes taxas de aquecimento

O comportamento das curvas segue a forma sigmoidal, como previsto na literatura^(11,12,13). Mais uma vez pode-se verificar que com o aumento das taxas de aquecimento, o pico de cristalização contido na ATD desloca-se para uma faixa de maiores temperaturas. Também é possível notar que as faixas de temperatura presentes em ambas as curvas são as mesmas no que diz respeito à comparação entre os vidros de fontes de sílica diferentes.

4. CONCLUSÕES

A diferença na influência das diferentes fontes de sílica, comercial e da casca de arroz, no vidro de dissilicato de lítio foi praticamente a mesma. As faixas de

temperaturas nos respectivos picos de cristalização, contidas nas análises térmicas diferencias, seguiram a mesma tendência para os dois casos. Além disso, o comportamento dos dois materiais frente às variações, granulométrica e de taxa de aquecimento, também foi bastante próximo. As morfologias contidas nas micrografias por microscopia eletrônica de varredura mostraram imagens bastante similares em comparando os vidros S e SA. Todos os resultados obtidos até o presente momento nas caracterizações mostram que a substituição da sílica comercial pela sílica da casca de arroz, na produção da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, pode ser bastante promissora para este biomaterial, que pode ser utilizado para prótese dentária.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de doutorado e apoio financeiros nas pesquisas, bem como a CAPES e a FAPESP pelos suportes financeiros laboratoriais. Também agradecem aos laboratórios do CCTM e CQMA do IPEN e do DCV da Universidade de Aveiro pela contribuição e auxílio no trabalho experimental e discussões científicas realizados.

REFERÊNCIAS

1. OLIVEIRA, A.L.; OLIVEIRA, J.M.;CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.V.; FRADE, J.R. Crystallization of Whitlockite from a Glass in the System CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.81, pg. 3270-3276, 1998.
2. KIM, S.J.; RIM, Y.H.; YANG, Y.S. Kinetics of non-isothermal crystallization process in various sized Li₂B₄O₇ glasses. **Solid State Communications**, v.131, pg. 129-133, 2004.
3. Höland, W.; Apel, E.; Hoen, Ch.V.; Rheinberger, V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.352, pg. 4041–4050, 2006.
4. JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic materials, International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, Pensilvânia, 1979.
5. ARORA, A.; GOEL, A.; SHAABAN, E.R.; SINGH, K.; PANDEY, O.P.; FERREIRA, J.M.F. Crystallization kinetics of BaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass. **Physica B**, v.403, pg. 1738-1746, 2008.
6. YUAN, Z.Z.; CHEN, X.D.; WANG, B.X.; WANG, Y.J. Kinetics study on non-isothermal crystallization of the metallic Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v.407, pg. 163–169, 2006.

7. PĂCURARIU, C.; LAZĂU, R.I., LAZĂU, I.; TITA, D. Kinetics of non-isothermal crystallization of some glass-ceramics based on basalt. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.88, pg. 647-652, 2007.
8. GOHARIAN, P.; NEMATİ, A.; SHABANIAN, M.; AFSHAR A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, pg. 208–214, 2010.
9. WEN, G.; ZHENG, X.; SONG, L. Effects of P₂O₅ and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Acta Materialia**, v. 55, pg. 3583–3591, 2007.
10. ARVIND, A.; SARKAR, A.; SHRIKHANDE, V.K.; TYAGI, A.K.; KOTHİYAL G.P. The effect of TiO₂ addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P₂O₅. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, pg. 2622-2627, 2008.
11. YUAN, Z.Z.; CHEN, X.D.; WANG, B.X.; WANG, Y.J. Kinetics study on non-isothermal crystallization of the metallic Co₄₃Fe₂₀Ta_{5.5}B_{31.5} glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v.407, pg. 163–169, 2006.
12. POPESCU, C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. **Thermochimica Acta**, v. 285, pg. 309-323, 1996.
13. AL-HENITI S.H. Kinetic study of non-isothermal crystallization in Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, pg. 177-184, 2009.

CRYSTALLIZATION KINETIC STUDY OF THE LITHIUM-DISILICATE BIOCERAMIC OBTAINED FROM RICE-HUSK SILICA STARTING POWDER

ABSTRACT

In this work, the study of crystallization of the lithium disilicate glass-ceramic produced for alternative source (rice husk silica), and comparatively by commercial source (commercial silica) it was carried through. The stoichiometry 66%.mol SiO₂: 33%.molLiO₂ was used. The kinetic studies of crystallization and calculations had been carried through thermal analysis (DTA), and were possible to study the behavior of the curves in accordance with the variation of taxes (5; 10; 15; e 20°C/min), of the granulometries 63µm, 250µm and 1mm), and for the influence of the substitution commercial SiO₂ by rice husk. The structural characterization was carried through by X-Ray diffractometry (DRX) and scanning electron microscopy (MEV), for chemical characterization used X-Ray fluorescence (FRX). The preliminary results show that the substitution of the silica source is sufficiently promising, since the gotten properties are similar.

Key-words: Lithium-disilicate, Rice-husk silica (SiO₂), glass ceramic crystallization