UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FELIPE ANTUNES SANTOS

**Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando
casca de arroz como fonte alternativa de sílica**

Lorena – SP

2013

FELIPE ANTUNES SANTOS

**Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando
casca de arroz como fonte alternativa de sílica**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciência na área de concentração: Materiais
Aplicados ao Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Co-orientador: Prof. Durval Rodrigues Jr

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Abril, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Felipe Antunes

Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica/ Felipe Antunes Santos³; orientador Claudinei dos Santos; Co-orientador Durval Rodrigues Júnior. - Lorena, -ed. reimpr., corr.- 2013.

137 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Vidro cerâmico 2. Materiais dentários 3. Silicatos
4. Cristalização 5. Biomateriais I. Título.

CDU 574.2

Dedico esse trabalho aos meus pais, Ademir dos Santos e Marisa de Moraes Antunes Santos, ao meu irmão e esposa, Renato Antunes dos Santos e Daniela Engelender Abreu, e a minha sobrinha e afilhada Sofia Engelender Abreu Antunes dos Santos. Juntos representam um pilar de renovação e liberdade na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos queridos Professores, que foram fundamentais na minha evolução acadêmica e interação com outros centros de conhecimento desde sempre, Claudinei dos Santos, Durval Rodrigues Junior, Dolores Ribeiro Ricci Lazar e Maria Helena Figueira Vaz Fernandes.

Aos Professores Sonia Regina Homem de Mello Castanho, Carlos Nelson Elias, Rosa Ana Conte, Carlos Ângelo Nunes, Carlos Shigue, Sebastião Ribeiro e Daltro Garcia Pinatti, que proporcionaram valiosas contribuições, diretas ou indiretas, a este trabalho.

Aos amigos de pós graduação e orientação da Escola de Engenharia de Lorena – USP, IPEN – USP e Universidade de Aveiro (Portugal), entre eles Sizue Ota Rogero, Alexander Rodrigo Arakaki, Rubens Chiba, Valter Ussui, Walter Kenji, Luiz Fernando Setz, Sergio Ciampolini, Marcão, Everton Bonturim, Karol Tonello, Filipe Davim, Nathalie Barroca, Poliana Lopes, Gonçalo Magno, Margarida, Maria João, Engenheira Ana, Engenheira Célia, Silas Cardoso, Renato Chaves, Tales, Bicalho, Tami, Amanda Abati, Carola Ágreda e Luís Aranha.

A Melina Emi Koketsu e sua família pelo grande companheirismo ao longo desse importante caminho.

Em especial, pela parceria e empenho conjunto, aos amigos Dr. Antônio Carlos da Silva, Dra. Erika Davim, Mestre Bruno Galvão Simba, Mestre Renato Baldan e Dra. Juliana K. Daguano.

Aos Profs. Hugo Sandim, Carlos Alberto Moreira dos Santos, Carlos Alberto Baldan, Antonio Jefferson, Miguel Justino, Angelo Padilha, Gilberto Coelho, Kurt Strecker, Alfeu Saraiva Ramos, Paulo A. Suzuki, Carlos Baptista, Morilla, Fábio Sevegnani, Fernando Freitas, Antônio Luciano, Alexandre Lorangeira, Daniela Patto, Tathiana Gonçalves, Alberto Horita, Kioshi, Afonso Rodrigues de Aquino, Martha Marques Ferreira Vieira pelas discussões e tempo compartilhado em aprendizado por toda minha formação profissional.

A todos de minha família, avós, tios, tias, primos e primas pela formação pessoal, admiração e respeito nesse tempo.

Aos funcionários e técnicos, Bento Ferreira, Otavio, Geraldo Prado, Brás, Cebola, Cebolinha e todos os demais, que sempre foram prestativos em todas as necessidades ao longo do trabalho.

As secretárias Maria Alice, Tavânia e Sandra Borges por toda a qualidade dos serviços prestados.

A Regina Amorim e Regina Horta pela ajuda no processo de finalização da tese.

Ao CNPq, CAPES e Santander pelo suporte financeiro para a realização desta Tese de Doutorado.

“Há homens que lutam um dia e são bons. Há outros que lutam um ano e são melhores. Há os que lutam muitos anos e são muito bons. Mas há os que lutam toda a vida e estes são imprescindíveis.”

Bertolt Brecht

RESUMO

SANTOS, F.A., **Vitrocerâmica à base de silicato de lítio para uso como material dentário utilizando casca de arroz como fonte alternativa de sílica**, 2013. 137f. Doutorado em Ciências – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

O presente trabalho sugere a substituição da sílica comercial pela sílica obtida da casca de arroz como fonte alternativa para obtenção do dissilicato de lítio, material que pode ser utilizado em aplicações odontológicas. Para esse fim foram desenvolvidos materiais com estequiometria base de 33,33% mol. Li_2O e 66,67% mol. SiO_2 com e sem adição de óxidos complementares, visando à obtenção de vitrocerâmicas de maior tenacidade, por meio das duas fontes de sílica, comercial e da casca de arroz. Como caracterizações iniciais, foram realizadas difrações de raios X (DRX) para as misturas iniciais das matérias-primas antes e após a fusão para obtenção dos vidros. Para o caso dos materiais sem adição dos óxidos, a caracterização quanto à sua devitrificação, foi realizada por análise térmica diferencial (ATD), utilizando diferentes taxas de aquecimento e granulometrias, para ambas as fontes de sílica. Valores de temperatura de pico de cristalização (T_p), sem adição dos óxidos, ficaram na faixa de 640°C para os materiais de ambas as fontes de sílica. Também por ATD foi analisado o fenômeno de devitrificação dos materiais com adição dos óxidos. Além disso, para observar a existência de fases intermediárias no sistema, foram também realizadas análises por DRX com variação térmica. Para visualizar a alteração microestrutural, de acordo com a variação da temperatura de tratamento térmico (TT), fonte de sílica e influência dos óxidos, foram realizadas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento citotóxico dos materiais frente às colônias celulares foi observado por meio do ensaio de citotoxicidade. As propriedades mecânicas, de acordo com as alterações das variáveis estudadas, foram obtidas por meio de cálculos de dureza e tenacidade à fratura por ensaio Vickers. Foram encontrados valores de tenacidade à fratura de aproximadamente $1,75 \text{ MPam}^{1/2}$ para ambas as fontes de sílica, com adição de óxidos a 660°C (TT). Diante dos resultados obtidos é possível afirmar grande potencialidade na substituição da sílica comercial pela sílica da casca de arroz.

Palavras-chave: Vidro cerâmico; materiais dentários; silicatos; cristalização; biomateriais.

ABSTRACT

SANTOS, F.A., **Lithium disilicate glass-ceramic used as dental material with silica from rice husk, an alternative source**. 2013. 137f. Ph.D. of Science in Materials Engineering – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

This work suggests the replacement of commercial silica by silica obtained from rice husk as alternative source for obtaining lithium disilicate material that can be used in dental application. The lithium disilicate as dental material is a glass-ceramic that has good mechanical properties and chemical stability. For these developments the materials have been obtained using stoichiometry of 33.33%mol. Li_2O and 66.67%mol. SiO_2 , without complementary oxide addition or with, seeking better fracture toughness comportment, to both sources of silica, commercial and from rice husk. As initial characterization X-ray diffraction (XRD) was performed for the mixtures of materials before and after the fusion to obtain the glasses. For materials without oxide addition, the two materials developed were characterized for their devitrification, in other words, the transition from glass to glass-ceramic was observed by differential thermal analysis (DTA), using different heating rates and granulometries. Peak crystallization temperatures (T_p), to both silica sources, heat rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and 1mm of granulometry, was in average values of 640°C . The DTA was used to verify the devitrification in material with oxide addition too. In addition, to observe the possible formation of intermediate phases on stoichiometric system of lithium disilicate, were also carried out high temperature X-ray diffractometry (HTXRD). To view the microstructural changes occurring in the system, according to the variation of heat treatments temperatures (HT), silica source and oxides influence, characterizations were performed by scanning electron microscopy (SEM). The cytotoxic behavior of the materials in cell colonies was observed by the cytotoxicity test. Mechanical properties, Vickers hardness and fracture toughness, were determined by calculus, using Vickers test data. Values of approximately $1.75 \text{ MPam}^{1/2}$ were obtained for both silica sources with oxide addition to 660°C (HT). Results obtained show great potential in the replacement of commercial silica by rice husk silica.

Keywords: Glass-ceramic; dental materials; silicates; crystallization, biomaterials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Diagrama da variação de volume específico com a temperatura. Sendo T_f a temperatura de fusão e T_g o intervalo da temperatura de transição vítrea, adaptado de Da Silva, 2008.	24
Figura 3.2 – Ligações tetraédricas da sílica (a) amorfa (vidro) e (b) cristalina.	26
Figura 3.3 – Diagrama de fase do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (em %p.).....	36
Figura 3.4 – Depósito da cinza da casa de arroz ao longo de estradas vicinais.....	42
Figura 3.5 – Foto das instalações da refinaria de biomassa de Alegrete, RS.	43
Figura 3.6 – Diagrama simplificado da produção da sílica da casca de arroz.....	43
Figura 3.7 – Micrografia da cinza da casca de arroz, após queima a 560°C	44
Figura 3.8 – Fluxograma da aplicação da cinza da casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz.	45
Figura 3.9 – Ilustração de uma fratura por clivagem.	47
Figura 3.10 – Ilustração de uma fratura intergranular.....	48
Figura 3.11 – Representação da impressão gerada por penetradores de uma indentação do tipo Vickers.....	49
Figura 3.12 – Vista (a) perpendicular e (b) superior que ilustra as trincas radiais geradas por uma indentação Vickers.	50
Figura 3.13 – Modelo adaptado das morfologias das trincas Palmqvist e semicirculares geradas por indentação Vickers	52
Figura 4.1 – Fluxograma de atividades realizadas neste trabalho.....	53
Figura 4.2 – A mistura de pós é colocada em cadinho de platina em etapas para completa homogeneização, e então o fundido é retirado do forno e em seguida vertido no molde metálico, como a sequência (a), (b) e (c).....	57
Figura 4.3 – Adição dos controles positivo/negativo e dos extratos das amostras em microplaca com cultura de células aderidas para realização do teste de citotoxicidade. ..	61
Figura 4.4 – Indentações aceitáveis (a) e inaceitáveis (b), norma ASTM C 1327-03.	63
Figura 4.5 – Exemplo das áreas presentes em um pico de cristalização do material amorfo para cristalino utilizadas para o cálculo das frações cristalinas ao longo das temperaturas em uma análise térmica diferencial.	65
Figura 5.1 – Difrátogramas de raios X da mistura inicial de carbonato de lítio com (a) sílica comercial e com (b) sílica da casca de arroz.	67

Figura 5.2– Difrátogramas de raios X dos vidros obtidos com (a) sílica comercial e com (b) sílica da casca de arroz. Fusão a 1.550°C e recozimento a 500°C.	68
Figura 5.3–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito das fontes de sílica na definição do pico de cristalização dos vidros resultantes. Parâmetros fixados: granulometria de 1 mm e taxas de aquecimento de (a) 10 °C/min e (b) 20°C/min.	71
Figura 5.4–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito das fontes de sílica e da taxa de aquecimento, na definição do pico de cristalização dos vidros resultantes: gráficos comparativos para uma mesma granulometria (1 mm), com os vidros à base de (a) sílica comercial (S) e (b) sílica da casca de arroz (SA).....	73
Figura 5.5–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito da granulometria na definição do pico de cristalização dos vidros preparados a partir de (a) sílica comercial (S) e (b) sílica da casca de arroz (SA). Taxa de aquecimento: 15°C/min.	75
Figura 5.6– Temperatura do pico de cristalização (Tp) determinada por ATD, em função da taxa de aquecimento para os vidros obtidos a partir de sílica comercial (S) e de sílica de casca de arroz (SA) com granulometria de (a) $< 63 \mu\text{m}$, (b) $63 \mu\text{m} < x < 250 \mu\text{m}$	78
Figura 5.6– Temperatura do pico de cristalização (Tp) determinada por ATD, em função da taxa de aquecimento para os vidros obtidos a partir de sílica comercial (S) e de sílica de casca de arroz (SA) com granulometria de (c) $1 \text{ mm} < x < 2 \text{ mm}$	79
Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica comercial (a) com granulometria $< 63 \mu\text{m}$	80
Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica da casca de arroz (b) com granulometria $< 63 \mu\text{m}$	81
Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica comercial (c) com granulometria 1 mm.	82
Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica da casca de arroz (d) com granulometria 1 mm.	83
Figura 5.8 – Gráfico da fração cristalina em função da temperatura para o vidro metálico $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$, realizado por DSC (<i>differential scanning calorimetry</i>) por diferentes taxas de aquecimento.	84

Figura 5.9 - Difratoogramas de raios X das amostras de vidro, antes e após realização das ATDs (15°C/min), em função da granulometria do dissilicato de lítio obtido a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.	86
Figura 5.10 - HTXRD para os vidros obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.	88
Figura 5.11 – Plotagem de $\ln(T_p^2/\beta)$ por $1/T_p$ para determinação da energia de ativação e do coeficiente de Avrami do vidros obtido com (a) sílica comercial.....	90
Figura 5.11 – Plotagem de $\ln(T_p^2/\beta)$ por $1/T_p$ para determinação da energia de ativação e do coeficiente de Avrami do vidro obtido com (b) sílica da casca de arroz.....	91
Figura 5.12 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.	93
Figura 5.13 - Difratoogramas de raios X dos vidros tratados termicamente a 610, 660 e 840°C obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min e 10 minutos de patamar.....	95
Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (a) e com sílica de casca de arroz (b), com tratamento térmico de 610°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min....	97
Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (c) e com sílica de casca de arroz (d), com tratamento térmico de 660°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min....	98
Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (e) e com sílica de casca de arroz (f), com tratamento térmico de 840°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min. ...	99
Figura 5.15–Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura dos vitrocerâmicos preparados com sílica comercial (a) e com sílica de casca de arroz (b) por tratamento térmico de 840°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.....	101
Figura 5.16 – Comportamento mecânico por (a) dureza e (b) tenacidade à fratura para os vidros e vitrocerâmicas de ambas as fontes de sílica, comercial e da casca de arroz, sem adição de óxidos complementares.....	103
Figura 5.17–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito da adição de óxidos complementares na definição e posição do pico de cristalização da vitrocerâmica resultante. Taxa de aquecimento 10°C/min para DSOX (a) e DSAOX (b).	105
Figura 5.18 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.	107

Figura 5.19 - Difratoogramas de raios X das amostras de vidro com óxido, para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.....	109
Figura 5.20 - HTXRD para os vidros com óxidos complementares obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.	111
Figura 5.21–Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras submetidas a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, das vitrocerâmicas preparadas com sílica comercial, tratadas termicamente com (a) 630°C e (b) 690°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.	113
Figura 5.21–Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra submetida a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, da vitrocerâmica preparada com sílica comercial e tratada termicamente com (c) 730°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.....	114
Figura 5.21–Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras submetidas a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, das vitrocerâmicas preparados com sílica da casca de arroz, tratadas termicamente com (d) 660°C e (e) 730°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.	115
Figura 5.22 – Comportamento mecânico por (a) dureza e (b) tenacidade à fratura para os vidros e vitrocerâmicas de ambas as fontes de sílica, comercial e da casca de arroz, com adição de óxidos complementares.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composições de vitrocerâmicos de dissilicato de lítio com excelente durabilidade química (% peso).	39
Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do tipo A apresentadas na Tabela 3.1.	40
Tabela 3.3 – Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola.	45
Tabela 4.1 – Características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho (dos fornecedores).....	54
Tabela 4.2 - Composição de vitrocerâmico de dissilicato de lítio com adição de óxidos complementares visando à durabilidade química e resistência mecânica (% peso).	55
Tabela 4.3 – Codificação das amostras dos vidros	64
Tabela 5.1 – Resultados das análises de fluorescência de raios X de amostras de sílica pura e provenientes da casca de arroz e comercial.....	69
Tabela 5.2 – Valores de temperatura máxima do pico de cristalização, determinados por ATD, para as variáveis estudadas: fonte de sílica (S - obtida com sílica comercial, SA – obtida com sílica da casca de arroz), taxa de aquecimento e granulometria.	77
Tabela 5.3 – Energias de ativação (E), e os coeficientes de Avrami (n) das amostras.	92

LISTA DE SIGLAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
CAD/CAM	<i>Computer Aided Design / Computer Aided Machining</i>
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
DCV	Departamento de Cerâmica e Vidro
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratometria de raios X
DSAOX	Vidro Obtido com Sílica da Casca de Arroz, com Adição de Óxidos Complementares
DSOX	Vidro Obtido com Sílica Comercial, com Adição de Óxidos Complementares
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva ou <i>Energy Dispersive Spectrometry</i>
EEL USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
FRX	Fluorescência de raios X
HTXRF	<i>High Temperature X-Ray Diffraction</i>
HV	Dureza Vickers
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura, mesmo que SEM
SA	Vidro Obtido com Sílica da Casca de Arroz, sem Adição de Óxidos Complementares
SA63	Vidro Obtido com Sílica da Casca de Arroz, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $<63\ \mu\text{m}$.
SA250	Vidro Obtido com Sílica da Casca de Arroz, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $63\ \mu\text{m} < x < 250\ \mu\text{m}$.
SA1mm	Vidro Obtido com Sílica da Casca de Arroz, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $1\ \text{mm} < x < 2\ \text{mm}$.
S	Vidro Obtido com Sílica Comercial, sem Adição de Óxidos
S63	Vidro Obtido com Sílica Comercial, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $< 63\ \mu\text{m}$.

S250	Vidro Obtido com Sílica Comercial, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $63\ \mu\text{m} < x < 250\ \mu\text{m}$.
S1mm	Vidro Obtido com Sílica Comercial, sem Adição de Óxidos Complementares, e Granulometria $1\ \text{mm} < x < 2\ \text{mm}$.
UA	Universidade de Aveiro
USP	Universidade de São Paulo
WDS	<i>Wavelength Dispersive Spectrometry</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	21
2 OBJETIVOS.....	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 VIDRO.....	23
3.1.1 Definições do estado	23
3.2 VITROCERÂMICAS.....	26
3.2.1 Nucleação e Crescimento.....	28
3.2.2 Cinética de cristalização.....	30
3.2.3 Parâmetros de Processamento dos vidros e vitrocerâmica	33
3.2.3.1 Térmicos	34
3.2.3.2 Ópticos.....	34
3.2.3.3 Químicos.....	34
3.2.3.4 Biológicos	35
3.2.3.5 Mecânicos	35
3.3 O SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$	35
3.3.1 Composições estequiométricas	36
3.3.2 - Composições não-estequiométricas	38
3.3.3 O dissilicato de lítio como material dentário	41
3.4 SÍLICA DA CASCA DE ARROZ.....	42
3.4.1 Utilização de passivos ambientais agrícolas.....	46
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	47
3.5.1. A fratura nos materiais frágeis	47
3.5.2 Comportamento mecânico sob esforço	48
3.5.3 Dureza	49
3.5.4 Tenacidade à fratura	50
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	53
4.1 MATERIAIS.....	53
4.1.1 Primeira etapa – Matéria-prima para o dissilicato de lítio sem adição de óxidos complementares.....	54
4.1.2 Segunda etapa – Preparação de vidros com adição de óxidos complementares	55
4.2 MÉTODOS	56

4.2.1- Preparação do Vidro	56
4.2.2 Caracterização das matérias-primas	57
4.2.2.1 Análise por difração de raios X (DRX)	57
4.2.2.2 Análise por fluorescência de raios X (FRX)	57
4.2.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e tratamentos térmicos.....	58
4.2.3.1 Preparação das amostras para ATD.....	58
4.2.3.2 Realização das análises térmicas diferenciais (ATD).....	58
4.2.3.3 Tratamentos térmicos.....	58
4.2.4 Caracterizações dos vidros obtidos após tratamentos térmicos.....	59
4.2.4.1 Análise por difração de raios X.....	59
4.2.4.2 Análise por MEV	60
4.2.4.3 Análise por HTXRD (<i>High Temperature X-Ray Diffraction</i>)	60
4.2.4.4 Teste biológico de citotoxicidade.....	60
4.2.4.5 Dureza Vickers	62
4.2.4.6 Tenacidade à Fratura (K_{IC})	63
4.2.4.7 Cálculos cinéticos realizados utilizando resultados das ATDs	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS SIMPLES DOS PÓS	66
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS PRODUZIDOS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ.....	70
5.2.1 Análise térmica diferencial.....	70
5.2.2 Caracterização por DRX convencional.....	85
5.2.3 Caracterização por HTXRD com variação térmica	87
5.2.4 Cinética de cristalização dos vidros	89
5.2.5 Estudo da citotoxicidade.....	93
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ.....	94
5.3.1 Caracterização por DRX das vitrocerâmicas obtidas a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.....	94
5.3.2 Análise microestrutural por MEV das vitrocerâmicas, sem adição de óxidos complementares, obtidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico	96
5.3.3 Comportamento mecânico por dureza e tenacidade à fratura dos materiais sem óxidos complementares	102

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS PRODUZIDOS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ COM ADIÇÃO DE ÓXIDOS COMPLEMENTARES	104
5.4.1 Análise térmica por ATD	104
5.4.2 Estudo da citotoxicidade	106
5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ COM ADIÇÃO DE ÓXIDOS COMPLEMENTARES	108
5.5.1 Caracterização por DRX convencional	108
5.5.2 Caracterização por HTXRD das amostras com adição de óxidos complementares.....	110
5.5.3 Análise microestrutural por MEV das vitrocerâmicas, com adição de óxidos complementares, obtidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	112
5.5.4 Comportamento mecânico por dureza e tenacidade à fratura nos materiais com óxidos complementares	116
6 CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	122
ANEXOS	132

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Atualmente, a maioria das matérias-primas cerâmicas para odontologia comercializadas no Brasil é importada. Dentre esses materiais, encontram-se as cerâmicas para materiais de infraestrutura (pilares, casquetes, etc.) desenvolvidos com óxidos cerâmicos como alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2), porcelanas feldspáticas ou vitrocerâmicas à base de leucita e/ou dissilicato de lítio.

Para a confecção das próteses, sistemas de usinagem CAD/CAM (Computer Aided Design / Computer Aided Machining) utilizam esses materiais como matérias-primas. Trata-se de uma tecnologia bastante utilizada pelas indústrias, e foi introduzida no campo odontológico no início da década de 80 pelas empresas Bruce Altschuler (EUA), François Duret (França), Werner Mormann e Marco Brandestini (1) (2) (3) (4) (5) (Suíça). O objetivo do desenvolvimento desse sistema era a automatização de um processo até então manual, com a finalidade de melhorar a qualidade do acabamento final e padronizar as peças produzidas, bem como reduzir os custos da operação (6) (1) (2) (7) (3). Essa tecnologia tem atualmente sido largamente utilizada na odontologia, principalmente na produção de restaurações de próteses fixas, por exemplo, coroas, pontes e facetas. Sistemas CAD/CAM têm sido desenvolvidos por diversas empresas baseados em três componentes fundamentais: sistema de leitura da preparação dentária (*scanning*), software de desenho da restauração protética (CAD) e sistema de fresagem da estrutura protética (CAM) (1) (4) (5).

Dentre as cerâmicas de infraestrutura, cerâmicas à base de dissilicato de lítio possuem grande destaque, devido às suas propriedades estéticas, químicas 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.

Aliar o uso de uma matéria-prima obtida a partir de um rejeito industrial com a fabricação de um biomaterial ainda não desenvolvido no País, de alto potencial tecnológico e mercadológico, permitiu adequar essa proposta aos objetivos de uma pesquisa de doutorado. Além do ineditismo de se utilizar a sílica extraída da casca de arroz para produzir um material dentário, no caso o dissilicato de lítio.

O projeto, realizado na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP), foi desenvolvido em parceria com outros dois centros de excelência mundialmente reconhecidos: Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, Brasil; e Departamento

de Cerâmica e Vidro (DCV) da Universidade de Aveiro (UA), em Aveiro, Portugal.

2 OBJETIVOS

O estudo realizado nesta tese visa verificar a potencialidade do uso de sílica gerada a partir da casca de arroz, como matéria-prima para o processo de fabricação de vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio, para aplicação como material dentário em sistemas de próteses dentárias “*metal free*”. Pretende-se ainda conhecer também suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e microestruturais em comparação com as propriedades deste vitrocerâmico obtido a partir de sílica comercial de alta pureza.

Para atingir esses objetivos, foram realizadas as seguintes etapas:

- 1) Preparo de amostras dos vitrocerâmicos a partir das duas fontes de sílica (casca de arroz e comercial), utilizando taxas de resfriamento controladas e variadas.
- 2) Caracterização destes vitrocerâmicos quanto à sua microestrutura e fases cristalinas, além de propriedades mecânicas de dureza Vickers e tenacidade à fratura.
- 3) Análise morfológica da microestrutura dos vitrocerâmicos de estequiometria 33,33%mol. Li_2O e 66,67%mol com e sem adição de óxidos complementares. SiO_2 , por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos, assim como, avaliação do grau de cristalização, utilizando os resultados das análises térmicas diferenciais (ATD) para obtenção de dados.
- 4) Avaliação biológica dos materiais desenvolvidos usando testes de citotoxicidade realizados em um ensaio *in vitro*.
- 5) Análise da cinética de cristalização dos vitrocerâmicos variando as taxas de aquecimento e granulometrias das amostras por ATD, calculando as correspondentes energias de ativação e parâmetro de Avrami dos materiais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VIDRO

3.1.1 Definições do estado

O vidro é um material de grande interesse desde a antiguidade pois possui uma grande versatilidade composicional, adaptando-se assim a diversas aplicações (8) (9). Estruturalmente, os vidros apresentam uma distribuição atômica mais próxima de um líquido, não tendo forma definida, possuindo apenas organização atômica de curto alcance, e sendo designado como material amorfo. Ao mesmo tempo apresentam rigidez mecânica e uma certa elasticidade semelhante a um sólido (10) (8) (9). Desta forma, o vidro se enquadra em uma classe de material que não se define nem como sólido e nem como líquido. Termos como “sólidos não-cristalinos” ou “líquidos super-resfriados” são os mais utilizados na definição desses materiais vítreos.

O resfriamento de líquidos formadores de vidro, com velocidade adequada, permite a manutenção da estrutura amorfa, que corresponde, de maneira similar, à desordem presente nos líquidos. Isso acontece porque esses líquidos, quando estão próximos à faixa de temperatura de solidificação, apresentam alta viscosidade, ou acomodação atômica, também chamada de relaxação estrutural, que ocorre no intervalo de temperatura chamado região de transição vítrea, ou região de transformação vítrea (T_g) (9) (11). Para uma melhor definição da estrutura presente no vidro, o diagrama volume específico x temperatura da Figura 3.1, mostra os possíveis comportamentos da variação volumétrica em relação à velocidade de resfriamento de um líquido tendo início em seu estado fundido (T_f), ponto A, até o estado solidificado, ponto D (sólido cristalino) ou ponto F (vidro).

Figura 3.1 – Diagrama da variação de volume específico com a temperatura. Sendo T_f a temperatura de fusão e T_g o intervalo da temperatura de transição vítrea, adaptado de Da Silva, 2008 (8) (9) (12).

Deve-se analisar o comportamento no resfriamento do vidro sob dois pontos de vista: termodinâmico e da cinética de formação. No primeiro, a solidificação ocorre durante o super-resfriamento, devido à retirada brusca de temperatura do sistema. No segundo, ao longo do super-resfriamento, o gradiente de viscosidade é muito grande em um tempo muito pequeno (13), o que impede o reordenamento atômico necessário para o processo de formação de núcleos estáveis e de crescimento de fases cristalinas.

Acompanhando o resfriamento, no diagrama da Figura 3.1, nota-se que no ponto A o material é um líquido estável que, ao ser resfriado, pela diminuição da agitação das moléculas, a redução volumétrica é notória com uma determinada inclinação no segmento AB. Se a taxa de resfriamento for suficientemente lenta, em T_f ocorrerá uma acentuada redução volumétrica no material, essa temperatura se manterá constante durante o processo de mudança de estado (segmento BC), onde ocorre um ordenamento regular das moléculas. Essa organização normalmente ocorre pela formação estável de núcleos cristalinos no material nessa temperatura. Em seguida, prosseguindo o resfriamento, com o material já cristalizado (ponto C) a redução volumétrica se mantém, porém com uma inclinação do segmento CD menor do que a inclinação do segmento AB. Isso porque no

estado sólido a mobilidade e o espaço para acomodação cristalina é menor do que no estado líquido, resultando em estruturas tridimensionais regulares com repetitibilidade de longo alcance.

Se por outro lado, o líquido do ponto A for resfriado a uma alta velocidade, não haverá tempo suficiente para que os átomos se organizem, portanto o processo de nucleação e crescimento dos cristais não ocorre. Obtém-se então, ao ultrapassar a temperatura T_f , um líquido super-resfriado. Com a rápida diminuição de temperatura representada pelo segmento AE a retração prossegue ocorrendo com mesma inclinação da reta até a temperatura T_g . Porém, como a viscosidade desse líquido é muito alta os mecanismos difusionais e de reordenamento atômico dificultam a formação de um material cristalino. A diminuição volumétrica é reduzida a taxas menores a partir do momento em que entra na faixa de transição vítrea. E após a temperatura T_g o material é então considerado um vidro. Esse estado é termodinamicamente metaestável, porém não passa para a forma estável cristalina porque a cinética de transformação à temperatura ambiente é praticamente nula (11).

Como condições para a rota do segmento BC, estão (i) a existência de um grande número de núcleos no material fundido e (ii) taxa de crescimento de cristais suficientemente alta (14). Como condição para a formação do vidro, já que em teoria qualquer material poderia ser obtido na forma de vidro utilizando taxas de resfriamento suficientemente altas, está a elevada variação de viscosidade no material com a temperatura, além das características moleculares e da interatividade das espécies envolvidas (8) (9).

Os vidros silicatos como os gerados no sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ são formados por redes tridimensionais conectadas. A unidade básica da sílica é o tetraedro silício-oxigênio, onde um átomo de silício se liga a quatro de oxigênio, sendo o tetraedro formado pela disposição espacial dos átomos de oxigênio. A ordem presente nessa estrutura vítrea é de curto alcance, representada pelo poliedro em questão (15).

Os vidros silicatos são baseados no óxido de silício (sílica) que obedece à teoria clássica, apresentada por Zachariasen (16) em 1932, a qual propõe que a estrutura conectada no vidro não apresenta ordem periódica e contém energia de ligação comparável à da forma cristalina correspondente ao material.

Os óxidos presentes em um vidro podem desempenhar diferentes funções de acordo com as suas características e interações com as espécies envolvidas. É comum serem utilizados os termos formadores, intermediários e modificadores nos vidros de

diversos componentes. Essas características são mais bem compreendidas pelo estudo das energias de ligação interatômicas e pelo número de coordenação; por isso, componentes como Al_2O_3 podem desenvolver funções tanto de formadores como de intermediários, de acordo com os diferentes números de coordenação e do sistema em questão (9) (17).

No vidro puro de sílica todos os vértices estão ligados através do compartilhamento de um átomo de oxigênio com dois de silício. O compartilhamento pode ser realizado por todos os oxigênios presentes no tetraedro, o que gera uma organização de curto alcance, pois cada tetraedro se reproduz de maneira regular, porém, no estado vítreo, a periodicidade da estrutura a longas distâncias não acontece como em um material cristalino, como comparado na Figura 3.2 (18).

Figura 3.2 – Ligações tetraédricas da sílica (a) amorfa (vidro) e (b) cristalina (18).

3.2 VITROCERÂMICAS

Por definição são materiais compostos nos quais uma ou mais fases cristalinas estão envolvidas por uma fase amorfa (vidro) (19) (20). As vitrocerâmicas são obtidas através de um processo de cristalização controlada de sistemas vítreos apropriados (pois como visto até aqui, os vidros comuns são amorfos, sem organização estrutural atômica de longo alcance), portanto são primeiramente formadas como vidros, usando rota de fabricação idêntica à dos vidros convencionais, dando-se o formato desejado, e resfriando até temperatura ambiente para posterior reaquecimento, ou então, levando diretamente à temperatura na qual a nucleação de cristais ocorre a uma taxa bem característica (21).

Também podem ser formadas a partir de pós de vidros, que favorecem a cristalização a partir da superfície (22) (23), onde os objetos são formados por extrusão, prensagem, pulverização, ou vertendo o material fundido sobre molde metálico, e então os aquecendo até a temperatura de nucleação do material. Posteriormente, estes são submetidos à sinterização viscosa por fluxo ou escoamento viscoso durante a última etapa de crescimento dos grãos para formar materiais livres de poros. Como o próprio nome já diz, vitrocerâmicas são classificadas entre o vidro e a cerâmica, e podem atingir altos índices de cristalinidade, ou grandes quantidades remanescentes de fase vítrea (24).

O controle da formação microestrutural da vitrocerâmica é alcançado com o conhecimento da história do tratamento térmico de obtenção do vidro-mãe, das taxas de resfriamento críticas bem como da formação de cristais estáveis e metaestáveis (25) (23) (26) (27) (28) (29).

Os materiais vitrocerâmicos comerciais mais comuns são à base de silicatos, aluminossilicato de lítio, aluminossilicato de magnésio, aluminossilicato de sódio, e minerais naturais e escórias. Estes materiais oferecem uma resistência superior à dos vidros, podem ser produzidos com grãos de tamanhos uniformes e muito finos, com mínimo de porosidade. Formatos complexos podem ser obtidos através de processos tradicionais de formação de vidros. A combinação de multifases permite o ajuste de propriedades dentro de um amplo intervalo de valores. Estudos recentes concordam com a possibilidade de produção de cerâmicas supercondutoras, ferritas e materiais ópticos usando o processo de obtenção de vitrocerâmicas. Estes materiais são até 70% mais leves que o mármore e o granito, e apresentam maior resistência mecânica, química e à abrasão do que materiais como grês-porcelanato.

Fundidos que exibem uma grande barreira à nucleação também exibem bom comportamento de formador de vidros. Estes materiais tipicamente têm uma grande energia de superfície cristal-fundido e uma grande entropia de fusão. A inibição do crescimento de cristais devido a outros fatores, como simplesmente alta viscosidade, também promove o comportamento de formação de vidros. Estruturas de fundido complexas também favorecem a formação de vidros, pois inibem o rearranjo em uma estrutura cristalina ordenada; em alguns casos ela ocorre naturalmente para vários fundidos, ou então pode ser proporcionada pelo uso de alguns diferentes elementos na composição, tal que a redistribuição de íons nos sítios apropriados no crescimento de cristais seja mais difícil. Este método é rotineiramente usado na tecnologia de vidros

comerciais e parcialmente explica a composição complexa destes, dificultando, desta forma, a obtenção de materiais vitrocerâmicos.

3.2.1 Nucleação e Crescimento

O vidro pode ser definido como um sólido não cristalino que sofre transição vítrea no caminho de sua preparação. Uma das rotas para vitrificação é o super-resfriamento do líquido, “escapando” da cristalização. Assim, resfriando o líquido a uma taxa suficientemente alta, a cristalização pode ocorrer em um grau limitado, ou ser impedida até temperaturas nas quais a viscosidade (η) é muito alta, em uma escala de $10^{13} - 10^{12}$ Pa.s, que corresponde aproximadamente ao valor da temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo dela os átomos do material já não mais são capazes de se rearranjar. Líquidos formadores de vidros, como os silicatos fundidos, normalmente são caracterizados por (i) alta viscosidade ($\eta \sim 100$ Pa.s) no ponto de fusão e um (ii) aumento da viscosidade com a diminuição da temperatura (30).

Em relação à questão energética dos vidros, nota-se que ele é termodinamicamente instável em relação ao líquido super-resfriado, não há barreira de energia entre o vidro e seu correspondente líquido super-resfriado (metaestável). No começo, a alta estabilidade do estado vítreo está relacionada à relaxação térmica; o sistema não consegue evoluir para o estado metaestável pela inibição cinética do processo em baixas temperaturas. A relaxação da estrutura vítrea pode acontecer durante o aquecimento, alcançando o estado metaestável e, eventualmente, o estado cristalino. Posteriormente, a evolução busca a sobreposição da barreira potencial termodinâmica. Na temperatura ambiente a estabilidade vítrea se mantém por muito tempo, pois não há mobilidade atômica suficiente para o rearranjo estrutural. Porém, com um tratamento térmico por um longo período, na temperatura de transição vítrea ou mesmo abaixo dela, o processo de devitrificação é iniciado, normalmente na superfície, ou em alguns casos no volume, por nucleação homogênea ou heterogênea, bem como pode já ser iniciado durante o resfriamento e formação do vidro (têmpera) (30) (31) (32).

O processo de nucleação normalmente está dividido em duas classes: nucleação homogênea e heterogênea. A nucleação é entendida como o processo de formação dos precursores da fase cristalina. A nucleação homogênea acontece de maneira estocástica, ou seja, pode ocorrer com mesma probabilidade em qualquer elemento de volume ou de

superfície. Já a nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, como interfaces pré-existent, núcleos de fases previamente formados, defeitos, ou outros. (30) (33).

A diferença de energia livre entre as fases e a diferença da energia interfacial é o que vai ditar a estabilidade da partícula da nova fase na nucleação homogênea. O núcleo formado somente é estável em tamanhos maiores do que o raio crítico (r_c); abaixo disso eles são instáveis e se dissolvem no material (34) (35). A nucleação do sistema $\text{Li}_2\text{O} - 2\text{SiO}_2$ do presente trabalho ocorre de maneira homogênea (36) (37).

A nucleação heterogênea acontece com o núcleo se desenvolvendo na superfície de um substrato, proveniente das heterogeneidades citadas anteriormente, que podem ser obtidas, por exemplo, por agentes nucleantes, impurezas e bolhas, responsáveis pela redução da energia superficial e na contribuição na formação dos novos núcleos. Os chamados “clusters”, ou início da organização pela união das moléculas desorganizadas da fase vítrea, originando os primeiros núcleos da nova fase, possuem menor energia livre (ΔG) para serem formados nas heterogeneidades do que na nucleação homogênea, embora o r_c seja o mesmo para ambos os casos (34).

São adicionados, com frequência, agentes nucleantes nos vidros para auxiliar o início da nucleação interna (38). Esses agentes nucleantes fundem-se com o vidro matriz, e no reaquecimento promovem uma separação de fases que auxilia na nucleação heterogênea. O P_2O_5 , por exemplo, é um tradicional agente nucleante para as vitrocerâmicas de silicato de lítio, formando uma microestrutura de granulação fina após o tratamento térmico, pois controla a cristalização e o crescimento, além de favorecer a nucleação no volume e não na superfície (39) (40) (41) (42) (43).

A presença de um agente nucleante, como P_2O_5 , pode contribuir na separação de fases na devitrificação, e assim os cristais iniciais de Li_3PO_4 atuam como sítios de nucleação heterogênea para os cristais de metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 , fase precursora dos cristais de dissilicato de lítio, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (44).

A união dos átomos na superfície do núcleo cristalino formado, contribuindo para o aumento de seu volume, é chamado de crescimento. É necessário que, para a junção dos átomos na formação volumétrica do cristal, ele adquira suficiente energia de ativação para o crescimento (ΔG_c). A temperatura que corresponde à máxima velocidade de crescimento é proporcional à energia de ativação difusional, e assim o ΔG_c também aumenta. Os movimentos atômicos difusionais podem ser diferentes nos processos de

nucleação e de crescimento, portanto as energias de ativação, que são proporcionais aos processos difusionais, ΔG e ΔG_c , não necessariamente serão as mesmas (34).

Teoricamente, o crescimento pressupõe que todos os átomos presentes no sistema possam ser incorporados ao cristal. Porém, é necessário que, para que exista uma dinâmica de crescimento contínua dos cristais, parte dos átomos ocupem posições desfavoráveis no sistema, para que uma nova camada seja ocupada. Cada camada pode ser nucleada separadamente (22).

3.2.2 Cinética de cristalização

Para o processo de cristalização, quando o vidro passa do estado vítreo para o estado cristalino originando a vitrocerâmica, é importante salientar a cinética que conduz a essa cristalização. Para que ela ocorra é necessário que uma barreira, chamada energia de ativação de cristalização (E), seja sobreposta. Essa energia é um importante parâmetro cinético para julgar a capacidade de cristalização do material. Quanto menor o valor de E , maior a facilidade no processo de cristalização do vidro. Além disso, um dos importantes parâmetros para a cristalização, o chamado índice de crescimento do cristal, ou também encontrado como parâmetro de Avrami (n), pode ser aplicado para fornecer uma boa descrição do tipo de cristalização que cada vidro realiza, de acordo com as respectivas alterações composicionais, taxa de aquecimento, granulometria, etc. (45).

Quanto maior o valor do índice n , mais fácil a cristalização ocorrerá. Para valores do índice n menores do que 3,0 o mecanismo de cristalização predominante será o superficial. Já para valores acima de 3,0 espera-se que o mecanismo de cristalização seja volumétrico (46) (47) (48) (49) (50).

Para o tratamento de dados obtidos pelas análises térmicas por DTA (*Differential Thermal Analysis*) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) no estudo da cinética de cristalização, métodos para situações isotérmicas, e com maior frequência não-isotérmicas, são amplamente utilizados. A equação 1, de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), utilizada para situações isotérmicas, pode ser utilizada para descrever o crescimento dos cristais no vidro da seguinte maneira:

$$\ln(1 - x) = (kt)^n \quad (1)$$

Sendo:

x = fração cristalizada;

t = tempo para que a cristalização x ocorra;

n = coeficiente de Avrami;

k = constante de taxa de reação, dependente de T (temperatura absoluta);

De acordo com a equação de Arrhenius, a relação entre a constante de taxa de reação e a temperatura absoluta é dada pela equação 2 a seguir:

$$k = k_0 e^{-E(RT)^{-1}} \quad (2)$$

Sendo:

k_0 = constante pré-exponencial;

E = energia de ativação de cristalização (J/mol);

R = constante real dos gases (J.mol⁻¹.K⁻¹).

A partir das equações 1 e 2, uma cristalização não-isotérmica pode ser descrita pela seguinte expressão (45):

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{\beta} \right] = \left[\frac{E}{RT_p} \right] + \ln \left[\frac{E}{Rv} \right] \quad (3)$$

Sendo:

v = fator de frequência;

T_p = temperatura do pico exotérmico (K);

β = taxa de aquecimento (°C/min).

Plotando, da equação 3, $\ln[T_p^2/\beta]$ por $1/T_p$ é possível calcular valores da energia de ativação de cristalização (E). O coeficiente de Avrami (n) pode ser calculado usando a equação 4 de Augis-Bennett (50):

$$n = 2,5R(Tp)^2(E\Delta T)^{-1} \quad (4)$$

Sendo:

ΔT = largura à meia altura do pico exotérmico de cristalização constante na análise térmica.

Outras proposições, como a de Matusita et al. (51), foram desenvolvidas pelos autores derivada das equações que relacionam quantidade de núcleos cristalinos com a temperatura, taxa de crescimento dos cristais com a temperatura e a energia de ativação (52), o raio do cristal com a temperatura, e a expressão da variação da fração de volumétrica cristalina, incluindo o fator de correção $(1 - x)$ para o impacto das partículas do cristal com a redução da fase vítrea.

O tratamento matemático da relação entre essas equações levou a uma equação que expressa a fração volumétrica dos cristais precipitando no aquecimento do vidro a uma taxa de aquecimento constante. Assim, quando as partículas crescem na dimensão “m”, a fração volumétrica, x , é expressa de acordo com a equação 5 abaixo:

$$\ln[-\ln(1 - x)] = -n\ln\beta - 1,052m\left(\frac{E}{RT}\right) + cte \quad (5)$$

Onde:

m = índice que pode alterar o valor de n de acordo com pré-processamento do material;

T = temperatura (K).

Se os núcleos que tiverem sido formados no vidro forem providos predominantemente durante o aquecimento a uma taxa constante, temos que $n = m + 1$. Já, no caso dos núcleos terem sido gerados de maneira predominante por um tratamento térmico prévio antes da realização da análise térmica, $n = m$. A validação dessa equação foi realizada aplicando-a ao dissilicato de lítio (51). Os valores de m fornecem o tipo de cristalização que está ocorrendo, de maneira similar ao valor de n da equação 4. Nesse caso, $m = 3$ quando o crescimento dos cristais acontece de maneira tridimensional, ou volumétrica, $m = 2$ quando o crescimento é bidimensional, como um filme fino, e $m = 1$

quando o crescimento acontece de maneira unidimensional, como por exemplo a fibra de vidro (51).

Resolvendo a equação derivada da equação 5, na qual se considera que a taxa de crescimento da fração volumétrica x atinge seu máximo em T_p , é possível obter a equação 6:

$$\ln\left(\frac{\beta^n}{T_p^2}\right) = -1,052m\left(\frac{E}{RT_p}\right) + cte \quad (6)$$

Essa equação é bastante similar à chamada equação de Kissinger (53), quando $n = m = 1$. Por tanto, a equação 6 pode ser chamada de equação de Kissinger modificada (51). Readequando a equação 5 de maneira a plotar $\ln\beta$ por $1/T$, sendo T a temperatura na qual a fração volumétrica alcança um valor específico, a inclinação fornecerá o valor da energia de ativação, tendo como base os valores de m e n . Destes, n pode ser obtido também através do declive, porém da plotagem de $\ln[-\ln(1 - x)]$ por $\ln(\beta)$. Assim, sabendo o histórico térmico do material pode-se calcular o valor de m . A primeira plotagem, responsável pelo cálculo da energia de ativação, é bastante similar à chamada plotagem de Ozawa (54), que deriva de cálculos de reações químicas, portanto pode-se chamar essa proposição de plotagem modificada de Ozawa (51).

O trabalho com as equações 5 e 6 leva à conclusão de que a equação modificada de Kissinger e a modificada de Ozawa são essencialmente as mesmas, portanto é possível utilizar a equação 6 plotando $\ln[\beta^n / T_p^2]$ por $1/T_p$ para o cálculo da energia de ativação. A plotagem utilizando a equação 5 para o cálculo da energia de ativação, porém agora utilizando $\ln[-\ln(1 - x)]$ pelo inverso da temperatura ($1/T$), e portanto envolve a fração cristalizada, x , apresenta resultados distantes dos resultados de energia de ativação obtidos por cálculos que utilizam as relações que envolvem o fluxo viscoso do vidro. Isso acontece porque o fator de correção $(1 - x)$ pode não estar correto. Essa discrepância não ocorre ao utilizar as equações modificadas de Kissinger ou Ozawa (51).

3.2.3 Parâmetros de Processamento dos vidros e vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são classes de materiais que reúnem propriedades especiais de cerâmicas sinterizadas convencionais e características distintas do vidro. Assim, um amplo leque de propriedades pode ser apresentado.

As pesquisas para descoberta de vidros apropriados para conversão em vitrocerâmicas revelaram que a tecnologia usada para vidros primários pode ser usada em ambos os processamentos. Assim, vitrocerâmicos compactos são produzidos por laminação, prensagem, fundição, ou por estiramento de uma haste ou anel de vidro do fundido. Além disso, pós de vidros são transformados em vitrocerâmicas. O fato de vitrocerâmicas serem usináveis representa uma vantagem adicional (24).

3.2.3.1 Térmicos

Uma vantagem particular na produção de vitrocerâmicas é que produtos que apresentam quase zero de contração podem ser produzidos. Estes materiais específicos são produzidos em uma grande escala para aplicações industriais, tecnológicas e domésticas. Desta forma, a estabilidade térmica na retração encontrada nos materiais vitrocerâmicos torna-se fator de grande importância, visando à adaptação, na aplicação como material dentário.

3.2.3.2 Ópticos

Por vitrocerâmicos serem isentos de poros e em geral conterem uma fase vítrea, eles apresentam boa translucidez e em alguns casos alta transparência. Entretanto, também é possível produzir muitos vitrocerâmicos opacos, dependendo do tipo de cristal e da microestrutura do material. Podem ainda ser produzidos em todas as cores. Processos de foto-indução podem ser usados para produzir vitrocerâmicos com formatos de alta precisão e produtos finais decorados. Fluorescência, ambos visíveis, infravermelho e opalescência também são importantes características ópticas.

3.2.3.3 Químicos

Propriedades variando entre reabsorvência e estabilidade química podem ser controladas de acordo com a natureza do cristal, a fase vítrea ou a natureza da interface entre o vidro e a fase vítrea. Como um resultado, vitrocerâmicos reabsorvíveis ou vitrocerâmicos quimicamente estáveis podem ser produzidos. A microestrutura, em particular, permite a combinação de reabsorbilidade de uma fase e a estabilidade química de outra.

3.2.3.4 Biológicos

Vitrocerâmicas biocompatíveis têm sido desenvolvidas para medicina humana e para a odontologia. Além disso, materiais bioativos são usados em implantologia, em especial em restaurações ósseas.

3.2.3.5 Mecânicos

Apesar de altos valores de resistência à flexão ainda não serem alcançados em vitrocerâmicas, comparativamente às ligas metálicas, é possível alcançar resultados de até 740MPa (24). A tenacidade à fratura também tem sido aumentada consideravelmente ao longo dos últimos anos, valores de K_{IC} superiores a $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (24) tem sido atingidos. Nenhum outro material demonstra estas propriedades junto com translucidez e ainda permite ser prensado ou fundido sem contração ou desenvolvimento de poros, como é o caso de vitrocerâmicos monolíticos. Além disso, características de superfície, por exemplo, rugosidade, capacidade de polimento, acabamento brilhante ou comportamento abrasivo também podem ser controlados.

3.3 O SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2$

Vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) foram os primeiros vitrocerâmicos desenvolvidos por Stookey (55). Suas pesquisas serviram como base para um grande avanço nos conhecimentos de vitrocerâmicos em vários sistemas químicos. Stookey descobriu o mecanismo de nucleação e cristalização controlada em vidros, originando os vitrocerâmicos, que geraram um produto final de propriedades mecânicas superiores aos vidros comuns. A base inicial para o desenvolvimento do material no sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ foram composições derivadas da estequiometria dos cristais filosilicatos $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

3.3.1 Composições estequiométricas

A Figura 3.3 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$. Como mostrado na figura, o cristal de dissilicato de lítio é um composto que funde congruentemente a 1033°C na composição 33,33% mol. Li_2O e 66,67% mol. SiO_2 . Uma transformação polimórfica da fase cristalina ocorre a aproximadamente 939°C .

Figura 3.3 – Diagrama de fase do sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ (em %p.) (56).

A formação de vidro e cristalização de fases no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ têm sido objeto de muitos estudos nos últimos anos. A composição estequiométrica de 33,33% mol. Li_2O e 66,67% mol. SiO_2 , a qual corresponde a 19,91% em peso de Li_2O e 80,09% de SiO_2 , receberam atenção particular. As investigações revelaram uma certa opacidade em vidros base contendo entre 5% em mol e quase a quantidade

estequiométrica de Li_2O no dissilicato de lítio. Vogel et al. (57) (58) (59) determinaram que esse fenômeno se trata da separação de vidro em fase vítrea (imiscibilidade de vidros). Esses resultados claramente mostraram que o processo de separação de fase é iniciado durante o processo de nucleação do vitrocerâmico de dissilicato de lítio. Se os vitrocerâmicos forem formados a partir de vidros que possuam composições exatamente estequiométricas, essa separação de fase não ocorre.

A nucleação de vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ com composição exatamente estequiométrica para obtenção do dissilicato de lítio foi estudada em detalhes por diversos autores (35) (37). Foi determinado que o mecanismo de embriões de cristais próximos à temperatura de fusão de vidros, com composição estequiométrica, é o potencial mecanismo nucleador de fase cristalina. Em adição aos estudos que determinaram os principais mecanismos de nucleação de fase de vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio, nos anos 80 e 90, grande atenção foi dada à análise microestrutural e a melhorias na durabilidade química de vitrocerâmicas do sistema $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}$.

As consideráveis melhorias na durabilidade química dos vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio foram obtidas pela adição de Al_2O_3 e K_2O aos vidros estequiométricos. A antecipação na formação da fase, de acordo com o deslocamento da temperatura de pico (T_p) para menores valores, conforme é aumentada a adição desses óxidos, contribui na formação e na estabilização do dissilicato de lítio, porém, o seus excessos também podem induzir a estabilização do metassilicato de lítio (60) (61) (62). O objetivo do aumento da resistência química foi potencializar o vitrocerâmico para uso como biomaterial na medicina e, especialmente, como material restaurativo em sistemas de próteses dentárias. Vale salientar que grandes avanços na durabilidade química também foram alcançados pelo desenvolvimento de vitrocerâmicos de composição não-estequiométricas.

Resultados de resistência à fratura da ordem de 400 MPa foram obtidos para o dissilicato de lítio em teste de flexão utilizando três pontos (63), o que possibilita seu uso como material para aplicação odontológica, em ponte dentária anterior (64) (65). A vitrocerâmica de dissilicato de lítio é bastante estudada na contribuição ao estudo da cristalização do estado vítreo por ser um processo possível de ser controlado com certa facilidade. A alta viscosidade, por volta 10^{12} Pa.s em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea, T_g , faz com que o rearranjo atômico e processo difusional ocorra de maneira lenta, e portanto possibilita que as transformações de fase sejam aprisionadas por resfriamento rápido, e assim sejam estudadas com facilidade (66).

3.3.2 - Composições não-estequiométricas

Pesquisas fundamentais em composições próximas à composição estequiométrica do dissilicato de lítio foram executadas por Stookey. Ele incorporou íons metálicos tais como prata, Ag, servindo como agente nucleante, em vidros, para controlar a cristalização de vidros base. Uma composição química desse sistema é dada por 80% peso de SiO_2 , 4% Al_2O_3 , 10,5% LiO_2 , 5,5% K_2O , 0,02% CeO_2 , 0,04% AgCl . Exposto à luz ultravioleta, inicia-se a reação representada pela equação 7, formando prata neutra.

Durante o subsequente tratamento térmico, do vidro, a aproximadamente 600°C , coloides de prata metálica são formados. Essa prata coloidal forma núcleos heterogêneos para a subsequente cristalização de metassilicato de lítio como fase primária, Li_2SiO_3 . Essa fase possui uma estrutura modificada de silicato, e a cristalização desse material se dá dendriticamente.

Baseados na grande perspectiva de moldagem dos vitrocerâmicos, vários estudos foram executados no sentido de avaliar as propriedades mecânicas visando a aplicações industriais. Essas propriedades incluem resistência à flexão (100 a 400 MPa) e razoável tenacidade à fratura (2 a 3,5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Em relação às propriedades térmicas, vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio apresentam coeficiente de expansão térmica (CET) de $10,5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Um sistema não estequiométrico utilizando a relação molar de $\text{SiO}_2:\text{LiO}_2$ diferente de 2:1, foi estudado, alcançando notáveis resultados no desenvolvimento de novos vitrocerâmicos à base de dissilicato de lítio, que se distinguem dos originais por três principais características:

- Diferentes razões particulares de $\text{SiO}_2:\text{LiO}_2$, as quais são responsáveis pela formação das principais fases cristalinas.
- Uso de agentes nucleantes;
- Os componentes da matriz vítrea. Os componentes químicos foram selecionados para dar boa durabilidade química aos vitrocerâmicos formados. Composições químicas são apresentadas na Tabela 3.1 (67) (68) abaixo.

Tabela 3.1 - Composições de vitrocerâmicos de dissilicato de lítio com excelente durabilidade química (%peso) (67) (68).

Vidro	A	B	C	D	E	F
SiO₂	69,43	76,46	75,6	74,44	72,04	69,75
Li₂O	15,4	13,4	17,4	15,4	12,2	10,7
ZrO ₂	-	-	-	-	2,01	2,4
Al ₂ O ₃	-	-	-	3,54	8,56	8,95
ZnO	5,28	2,92	1,9	-	-	-
CaO	-	-	-	-	1,01	3,83
K ₂ O	6,05	3,38	2,2	3,25	-	-
P ₂ O ₅	3,84	3,84	2,9	3,37	4,18	4,37

De acordo com as composições apresentadas, a quantidade de vidro residual pode ser dividida dentro dos seguintes grupos:

a) Vidros clalovita com excesso de SiO₂ (tipos A, B e C). Os componentes cristalinos dessa fase têm como fórmula química Na₂O.ZnO.2SiO₂. Nesse caso, contudo, cristais não são formados e a fase vítrea é mantida.

b) Vidros de feldspato potássico (tipo D). Um vitrocerâmico com uma matriz vítrea similar ao feldspato K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ pode conter de 10 a 20% de fase vítrea.

c) Vidro feldspático alcalino terroso com excesso de SiO₂ (tipos E e F). 30 a 50% de uma matriz vítrea de um aluminossilicato do tipo RO.Al₂O₃.nSiO₂ sendo R = Ca, Ba ou Sr, e n = 2, pode ser incorporado para formação desses feldspatos.

Todos os tipos de vidros apresentados anteriormente possuem P₂O₅ em sua composição. Baseado nas composições, as temperaturas de tratamento térmico também são diferentes. O início da nucleação de um vitrocerâmico à base de clalovita, por exemplo, se dá em temperaturas próximas a 500⁰C, enquanto vitrocerâmicos com matriz vítrea feldspática possuem temperatura de tratamento térmico em torno de 650⁰C. Em vidros do tipo E e F, uma maior quantidade de fase cristalina é alcançada, a qual contém a presença de cristobalita, SiO₂, wolastonita, CaSiO₃, e β-spodumeno, Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂.

As vitrocerâmicas contendo P₂O₅ apresentam os seguintes pontos característicos para mecanismo de nucleação:

- A estrutura do composto $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ é a primeira fase cristalina formada. Em seguida, o crescimento de dissilicato de lítio pode ser iniciado pela cristalização primária do silicato modificado chamado metassilicato de lítio, Li_2SiO_3 .

- A nucleação pode ser iniciada por processos de separação de fase. Em um vitrocerâmico especial aquecido a 1000°C , e tratado termicamente a 650°C por 15 minutos, e a 820°C por 20 minutos, a formação de cristais de Li_3PO_4 substituem a fase cristalina primária. Cristais de dissilicato de lítio crescem no Li_3PO_4 em função de interações epitaxiais (44).

A microestrutura desses vitrocerâmicos nos sistemas multicomponentes, ou seja, com uma mistura de óxidos envolvida, pode ter o crescimento dos cristais controlados pelo processo de nucleação e pelo processo de formação de fase preliminar. Essa fase preliminar é caracterizada pelo crescimento do metassilicato de lítio. Quando esse crescimento se maximiza, são criadas boas condições para o crescimento dos cristais de dissilicato de lítio (41).

Esses vitrocerâmicos possuem propriedades bastante interessantes, tais como resistência à flexão de 300 a 400 MPa e tenacidade de $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Além disso, o CET desses vitrocerâmicos pode ser controlado pela matriz vítrea e a microestrutura. Para a matriz tipo feldspática, valores em torno de $8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ são alcançados. Para os vidros resultantes da clalovita, CET da ordem de $12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ são obtidos. A Tabela 3.2 abaixo apresenta os valores típicos das propriedades mecânicas das vitrocerâmicas descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.2 - Propriedades mecânicas de vitrocerâmicas do tipo A apresentadas na Tabela 3.1 (67) (68).

Vidros	Resistência à fratura média (MPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
A	197	2,8
B	190	2,3
C	234	3,0
D	217	3,3
E	153	--

3.3.3 O dissilicato de lítio como material dentário

A microestrutura do dissilicato de lítio é bastante interessante do ponto de vista da aplicação como material dentário devido à sua considerável resistência à fratura. Isso se deve ao fato de os grãos cristalizados apresentarem uma morfologia acicular, com elevada razão de aspecto, o que permite um fortalecimento da matriz vítrea obtida através da estequiometria proposta. O vidro, quando elevado à temperatura de cristalização, permite que esse processo se inicie, aumentando assim a fração cristalina e portanto, tornando o material mais tenaz, pois a morfologia dos grãos de dissilicato de lítio cristalizado faz com que o caminho a ser percorrido pela trinca seja aumentado, dificultando ou até barrando sua propagação (61) (69).

A moldagem por injeção é uma das técnicas utilizadas para a conformação do dissilicato de lítio como material dentário. Esse material é conformado pelo método de cera perdida, sendo prensado a quente no molde refratário, anteriormente preenchido com cera, que já no forno é eliminada. No molde, agora com a forma da infraestrutura ou coroa a ser produzida, e sem a cera, é injetado o dissilicato de lítio viscoso em uma temperatura de 700°C com taxa de 60°C/min até uma temperatura final de 920°C (70).

Melhorias na resistência mecânica do material dentário foram sendo obtidas com o avanço tecnológico e com alterações composicionais. O IPS Empress II – Ivoclar Vivadent, que surgiu em 1998, aumentou significativamente a resistência, chegando a quatro vezes do valor das porcelanas feldspáticas (70). O sistema de prensagem segue em evolução, com o recente E.max Press Ivoclar Vivadent, com diferente processo de queima permitindo melhorias nas propriedades físicas e translucidez (70) (71).

Uma técnica que vem obtendo grande destaque é a usinagem CAD/CAM de blocos de dissilicato de lítio pré-cristalizados. Assim como no caso mais recente de prensagem, o qual foi citado acima, são dois os estágios de cristalização para o material a ser usinado. A cristalização do vidro na vitrocerâmica de dissilicato de lítio coexiste com a cristalização do metassilicato de lítio, sendo esse último de grande importância no processo de usinagem, pois permite a utilização no sistema CAD/CAM sem que danifique o material da ferramenta de corte. Os óxidos adicionados ao sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, principalmente o P_2O_5 , contribuem na separação dessas fases, permitindo que se obtenha o metassilicato como fase intermediária, e que este seja completamente decomposto no tratamento térmico final, por volta de 840°C, quando a fase passa a ser exclusivamente de

dissilicato de lítio. A resistência à flexão do produto obtido por esta via chega a 740MPa, ante aos 380MPa do Empress 2 e 440MPa do E.max Press (70).

3.4 SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

Estudos realizados por diversos autores (72) (73) (74) (75), de maneira extensiva, direcionam a obtenção da sílica pura a partir da casca de arroz por um método que, basicamente, consiste em um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, e em seguida um aquecimento que varia entre 600 e 800 °C dependendo do processo. Por meio desses métodos é possível obter uma sílica de alta pureza e elevada área superficial específica. Geralmente as empresas beneficiadoras de arroz utilizam a casca de arroz como combustível para secagem e parboilização do cereal, o que geram cinzas com teores de cerca de 74 a 97 % de sílica em sua composição. Normalmente essas empresas são de pequeno porte, e portanto não possuem metodologia pra um destino correto das cinzas geradas, o que muitas vezes implica no seu descarte em terrenos baldios, ao longo de estradas vicinais e cursos d'água, o que provoca contaminação ambiental, como exemplifica a Figura 3.4 (76) (77).

Figura 3.4 – Depósito da cinza da casa de arroz ao longo de estradas vicinais (78).

Atualmente, esse cenário já está mudando. Uma moderna planta de refinaria de biomassa, mostrada na Figura 3.5, foi instalada pela empresa Geradora de Energia Elétrica Alegrete Ltda (GEEA), no Rio Grande do Sul.

Figura 3.5 – Foto das instalações da refinaria de biomassa de Alegrete, RS.

A refinaria gera 5 MW utilizando a casca de arroz como combustível. As cinzas resultantes da queima dessa casca de arroz contêm sílica, de cor cinza, que já está sendo comercializada pela empresa na utilização em cimento de alto desempenho (CAD). A Figura 3.6 mostra um diagrama simplificado do projeto que produz a sílica a partir de resíduos agrícolas e florestais como a casca de arroz.

Figura 3.6 – Diagrama simplificado da produção da sílica da casca de arroz.

A constituição da casca de arroz, capa dura que envolve o grão, é de aproximadamente 50% celulose, 30% lignina e 20% sílica de base anidra (77). A celulose e a lignina podem ser removidas pelo processo de queima por combustão controlada, resultando em uma estrutura celular e porosa como mostra a micrografia da Figura 3.7.

Figura 3.7 – Micrografia da cinza da casca de arroz, após queima a 560°C (79).

A queima completa da casca de arroz apresenta, em sua cinza, tonalidades branca, púrpura ou acinzentada, dependendo da composição das impurezas e das condições dessa queima. Quando a queima é parcial a coloração é escura, o que se deve a alta concentração de carbono ainda presente (76). Na Tabela 3.3 é possível notar que a casca de arroz gera uma quantidade expressiva de cinza, sendo a maior entre os rejeitos agrícolas quando queimados (76).

Tabela 3.3 – Quantidade de cinza gerada por resíduo agrícola (80).

Cereal	Parte da planta	Cinza (% em peso)
Milho	Folha	12
Arroz	Casca	20
Arroz	Palha	14
Cana-de-açúcar	Bagaço	15
Girassol	Folhas e talo	11
Trigo	Folhas	10

As possíveis aplicações para a casca de arroz e/ou as cinzas produzidas pela sua queima, dentre elas a produção de vidro, como é o objeto de estudo do presente trabalho, são mostradas na Figura 3.8.

Figura 3.8 – Fluxograma da aplicação da cinza da casca de arroz a partir do beneficiamento do arroz (81).

A sílica de casca de arroz usada neste trabalho foi obtida por pré-hidrólise ácida, que consiste na extração da hemicelulose de materiais lignocelulósicos com solução de ácidos minerais ou orgânicos, na faixa de temperatura entre 150°C e 170° C, sob pressão

(82) (83) (84) (85) (86). Este processo converte cerca de 80% da biomassa em celulignina (celulose + lignina) sólida com porosidade nanométrica e baixo teor de potássio e 20% em solução de açúcares chamada de pré-hidrolisado. Na etapa seguinte do processo a celulignina foi calcinada em temperaturas entre 700 e 800 °C, obtendo-se uma sílica amorfa de área superficial próxima de 110 m²/g, que é compatível com as sílicas comerciais amorfas (SiO₂) usadas, por exemplo, como agente de reforço em borrachas (87).

3.4.1 Utilização de passivos ambientais agrícolas

Os estudos de utilização da sílica da casca de arroz, neste trabalho, contribuem no desenvolvimento dos processos e do impacto da utilização de passivos ambientais agrícolas a partir de:

- Diminuição dos impactos ambientais, tais como as emissões devido à deposição irregular de resíduos ao céu aberto;
- Uso de tecnologias limpas e eficientes;
- Demonstração de um projeto de tecnologia limpa encorajando o desenvolvimento do uso moderno e eficiente da biomassa;
- Otimização do uso de recursos naturais;
- Prevenção à deposição de resíduos de biomassa a céu aberto, entre outros benefícios.

O trabalho representa um avanço operacional, à medida que utiliza um subproduto de uma matéria-prima provida de um rejeito industrial, que causa impacto ambiental quando depositada no meio-ambiente (casca de arroz), para a produção de um biomaterial que atualmente necessita de importação para comercialização no Brasil.

A casca de arroz, fonte da sílica utilizada neste trabalho, representa cerca de 22% do peso do grão de arroz. O rejeito de casca de arroz produzido está na casa das 3 milhões de toneladas geradas pelo processo de obtenção do arroz no Brasil, já que se produz mais de 13 milhões de toneladas anuais de arroz no país (88). A estimativa mundial está por volta de 100 milhões de toneladas/ano (89).

O depósito de casca de arroz a céu aberto emite grande quantidade de metano, e a sua decomposição demora em torno de 5 anos para acontecer (88). A prática de depósito diretamente no solo a céu aberto é bastante comum, já que a densidade da casca de arroz é

muito baixa, e assim encarece o transporte para locais adequados e distantes dos locais de obtenção do arroz que será comercializado (90).

Somado ao interesse em não mais impactar o ambiente com resíduos industriais como o metano, deve-se considerar os benefícios da queima da casca de arroz no intuito de geração de energia. As cinzas produzidas na combustão e consequente geração de energia são compostas de aproximadamente 92 % de sílica pura, o que representa uma alta produção de sílica a partir da casca de arroz (91). O trabalho da produção de um biomaterial com sílica de casca de arroz contribui em uma destinação importante, ainda que em baixa proporção, para um material que ao invés de ter sido tratado como rejeito industrial impactando o meio-ambiente, contribui na geração de energia (92) e na produção nacional de uma prótese mais barata.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.5.1. A fratura nos materiais frágeis

Nos materiais como o vidro e a vitrocerâmica a fratura ocorre de maneira frágil. A microestrutura obtida no material tem grande influência na propagação da trinca. Uma das maneiras de ocorrência dessa fratura é a chamada clivagem (ou fratura intragranular), dada pelo rompimento das ligações atômicas nos planos cristalográficos (93) (94).

Portanto, em um material policristalino, numa fratura por clivagem a trinca se propaga, pelo interior do grão, como ilustra a Figura 3.9.

Figura 3.9 – Ilustração de uma fratura por clivagem (94).

Quando os contornos de grão de um material policristalino são mais frágeis do que as ligações atômicas nos planos cristalográficos, a fratura tende a ocorrer de forma intergranular, como ilustra a Figura 3.10, ou seja, ao longo dos contornos de grão (93) (94).

Figura 3.10 – Ilustração de uma fratura intergranular (94).

3.5.2 Comportamento mecânico sob esforço

É importante salientar o comportamento dos materiais quando submetidos a esforços mecânicos, o que será determinante para obtenção das propriedades mecânicas desse material. O esforço por contato direto pode levar a deformações reversíveis ou irreversíveis, ou até mesmo à ocorrência da fratura.

Para compreender a dependência das relações tensão x deformação existentes em cada material, são realizados ensaios. A deformação sofrida por um material quando submetido à pressão de uma ponta na superfície é função da intensidade da força aplicada, da resistência mecânica e estrutura cristalina do material, entre outros.

É possível dividir o comportamento dos materiais submetidos a esforços em elástico, o qual retorna à sua forma original quando removida a tensão aplicada; plástico, que não mais retorna à forma original, pois o escoamento dos planos atômicos faz com que os átomos entre os planos estejam ligados com átomos de uma posição diferente da

inicial; e elasto-plástico, no qual o material deslocado pela ponta é acomodado por deformação plástica do material ao redor (95).

3.5.3 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que mostra a resistência de um material à deformação. A tabela desenvolvida por Mohs mostra uma escala de 1 a 10, do talco ao diamante, no qual é classificada a capacidade de um material riscar o outro. Essa é a primeira definição conhecida para a dureza. Existem algumas maneiras de se realizar uma medida de dureza, mas basicamente o conceito se resume na penetração de um material mais duro em um material mais mole. De acordo com a área de impressão são realizados cálculos para a obtenção de um valor de dureza a ser comparado (95).

O material é penetrado por indentação, por uma ponta denominada indentador; após um período de tempo da carga removida, uma área impressa permanece no material. A área da impressão residual plástica é então analisada por microscopia, e a relação entre a área (A) e a carga aplicada (P) previamente conhecida. No presente trabalho foi utilizado indentador de base quadrada (Vickers), cuja área de impressão esta representada pela Figura 3.11. A dureza Vickers é representada pela sigla H_v .

Figura 3.11 – Representação da impressão gerada por penetradores de uma indentação do tipo Vickers (96).

3.5.4 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura caracteriza-se por ser uma medida da capacidade de absorção de energia possível no material sem que ocorra fratura. A tenacidade à fratura também é definida por um valor máximo de intensidade de tensão na ponta de uma trinca pré existente no material, suportável, sem que este fracture. Sendo assim a tenacidade à fratura se caracteriza como uma medida de resistência à fratura (97) (95).

O método das trincas radiais, que é um método conservador, é uma técnica de medição bastante utilizada na determinação da tenacidade à fratura. São utilizados os tamanhos das trincas radiais, geradas pela penetração do indentador, para os cálculos de tenacidade. A Figura 3.12 ilustra trincas geradas por uma indentação do tipo Vickers.

Figura 3.12 – Vista (a) perpendicular e (b) superior que ilustra as trincas radiais geradas por uma indentação Vickers (97).

Law e Fuller (98) (95) estabeleceram que a evolução das trincas deve obedecer a expressão $P/c^{3/2}$, sendo que P significa a carga aplicada e c o comprimento da trinca radial. Já a intensidade de tensão concentrada na extremidade da trinca é dada pela equação 8

$$K = \frac{\chi P}{c^{3/2}} \quad (8)$$

Sendo K a intensidade da tensão concentrada na extremidade da trinca; χ um parâmetro adimensional que diz respeito a fatores geométricos relacionados ao penetrador do ensaio de dureza; P a carga aplicada (N); e c o comprimento da trinca radial (μm).

Para que o material não frature, a intensidade de tensão concentrada na ponta da trinca deve ser menor do que o valor de tenacidade à fratura, K_{IC} . Com o valor de c , ou seja, do tamanho da trinca radial, é possível estimar valores de tenacidade à fratura (93) (97) (98) (99) (100).

Um dos modelos para estimar valores de tenacidade à fratura foi desenvolvido por Niihara et al., os quais modificaram as análises de Law, especificando equações para os tipos de trincas encontradas. As equações 9 e 10 mostram, respectivamente, a equação para trincas radiais semicirculares, e a para as trincas Palmqvist (101) (102).

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left[\frac{P}{(c^{3/2})} \right] \quad (9)$$

Para $c/a \geq 2,5$.

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left[\frac{P}{(a \cdot l^{0,5})} \right] \quad (10)$$

Para $0,25 \leq c/a \leq 2,5$.

Sendo que ξ é uma constante empírica adimensional relacionada ao tipo de ensaio de dureza realizado; E é o módulo de Young (GPa), H é a dureza (GPa), a e l são parâmetros de indentação (μm). A Figura 3.13 ilustra os tipos de trinca semicircular e Palmqvist.

Figura 3.13 – Modelo adaptado (101) (95) das morfologias das trincas Palmqvist e semicirculares geradas por indentação Vickers.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A Figura 4.1 mostra o fluxograma de atividades que apresenta as principais etapas experimentais realizadas nesse trabalho.

Figura 4.1 – Fluxograma de atividades realizadas neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Nesse trabalho foram utilizadas diferentes matérias-primas em cada etapa experimental:

4.1.1 Primeira etapa – Matéria-prima para o dissilicato de lítio sem adição de óxidos complementares

- Óxido de silício amorfo, SiO_2 , obtido a partir do processamento da casca de arroz. (do Fornecedor A).
- Óxido de silício cristalino, quartzo, SiO_2 , importado – Fluka - Alemanha.
- Carbonato de Lítio, Li_2CO_3 – SYNTH, Brasil.

A Tabela 4.1 apresenta as principais características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho.

Tabela 4.1 – Características das matérias-primas utilizadas nesse trabalho (dos fornecedores).

Características	Sílica Comercial	Sílica casca de arroz	Carbonato de lítio
Fórmula química	SiO_2	SiO_2	Li_2CO_3
Fases cristalinas	SiO_2 -quartzo	Amorfo	Li_2CO_3
Área superficial específica (m^2/g)	0,63	122,35	38,11
Perda de massa (TG / 25°C - 950°C)	0,15%	0,98%	16,8%
Pureza (composição)	> 99,5%	>99%	>99%
Ca	0,02%	0,04%	0,01%
Cd	0,005%	--	--
Co	0,005%	--	--
Fe	0,02%	0,06%	0,002%
K	0,05%	0,02%	--
Na	0,01%	0,02%	--
Ni	0,005%	--	--
Pb	0,005%	0,002%	--
Zn	0,005%	0,005%	--
Cl	0,005%	0,005%	--

Nessa primeira etapa, dois materiais foram desenvolvidos, ambos com composição estequiométrica de 33,33% mol Li_2O e 66,67% mol SiO_2 , a qual corresponde a 19,91% em massa de Li_2O e 80,09% de SiO_2 .

4.1.2 Segunda etapa – Preparação de vidros e vitrocerâmicas com adição de óxidos complementares

Para preparação destas composições, além das matérias-primas apresentadas anteriormente, foram utilizados os seguintes óxidos:

Óxido de Magnésio, MgO , VETEC – Brasil.

Óxido de alumínio, Al_2O_3 , ALMATIS-ALCOA – USA.

Óxido de Fósforo, P_2O_5 , SYNTH - Brasil.

Carbonato de potássio, K_2CO_3 , SYNTH - Brasil.

A Tabela 4.2 apresenta uma típica composição, que é similar aos vitrocerâmicos desenvolvidos nesse trabalho (67) (68) (63) (69) (44) (103). Foram realizadas, no presente trabalho, misturas nas proporções da Tabela 4.2 para ambas as fontes de sílica, comercial e da casca de arroz (respectivamente designadas DSOX e DSAOX). As composições foram preparadas baseadas na pureza das fontes de SiO_2 , e balanceando as impurezas existentes com as informados na Tabela 5.1, obtida por fluorescência de raios X.

Tabela 4.2 - Composição de vitrocerâmico de dissilicato de lítio com adição de óxidos complementares visando à durabilidade química e resistência mecânica (%peso) (69).

Óxido	Composição (% peso)
SiO_2	73,0
Li_2O	12,0
MgO	1,3
Al_2O_3	2,5
ZnO	3,0
La_2O_3	4,0
K_2O	2,2
P_2O_5	2,0

4.2 MÉTODOS

4.2.1- Preparação do Vidro

a-) Vidros $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ sem adição de óxidos complementares

Os pós de Li_2CO_3 , SiO_2 (quartzo) e SiO_2 amorfo da casca de arroz, foram pesados e misturados na composição estequiométrica do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, em moinho rotativo (200 rpm) por aproximadamente 1h utilizando vaso de polipropileno, bolas de Al_2O_3 sinterizadas e álcool como meio de moagem, no DEMAR-EEL-USP. Em seguida foram levadas a uma estufa, onde foram deixadas por cerca de 15 horas, para a remoção do álcool.

Ainda, como medida preparatória, as duas misturas de pós citadas anteriormente, foram calcinadas em um forno Fornitec mod. 1858, no CCTM do IPEN, na temperatura máxima de 700°C por uma hora, passando por patamares de mesmo tempo nas seguintes temperaturas: 400°C , 500°C , 600°C e 650°C , a fim de evitar o desprendimento de gases durante o processo de fusão e homogeneização, o que causaria danos ao forno de fusão.

Após a moagem, secagem e calcinação, as amostras foram peneiradas e depois fundidas. Para a fusão, também no CCTM do IPEN, foi utilizado cadinho de platina, que foi limpo com solução de ácido fluorídrico ($\text{HF} - 50\%$) deixando-o em solução por 02 dias. Entre a fusão da primeira mistura (com sílica comercial) e da segunda (com sílica da casca de arroz) foi novamente realizado o processo de limpeza com HF .

As amostras foram levadas no cadinho de platina a um forno de aquecimento vertical LINDBERG (BLUE M) com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1.550°C , e foram mantidas por 01 hora neste patamar para homogeneização e fusão. As amostras fundidas foram vertidas em um molde de bronze para formação de barras com dimensões aproximadas de $10 \times 5 \times 3 \text{ cm}^3$, que foram rapidamente levadas ao forno Fornitec (mod. 1858) a 500°C por 3 horas para realização do recozimento. Em seguida as amostras foram submetidas a um resfriamento lento até a solidificação.

A Figura 4.2 mostra uma típica sequência para a obtenção do vidro.

Figura 4.2 – A mistura de pós é colocada em cadinho de platina em etapas para completa homogeneização, e então o fundido é retirado do forno e em seguida vertido no molde metálico, como a sequência (a), (b) e (c).

b-) Vidros $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$ com adição de óxidos complementares

O procedimento utilizado foi similar ao descrito anteriormente, porém foram adicionados os óxidos apresentados na Tabela 4.2.

4.2.2 Caracterização das matérias-primas

4.2.2.1 Análise por difração de raios X (DRX)

Os pós de partida tiveram seus difratogramas obtidos, utilizando difração de raios X com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$), varredura entre 10° e 80° , e aplicando-se passo angular de $0,05^\circ$ com 2s de contagem por ponto. As medidas foram realizadas no laboratório de difratometria de raios X do DEMAR-EEL-USP. Os picos foram identificados através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS (104).

4.2.2.2 Análise por fluorescência de raios X (FRX)

Os pós de sílica foram analisados por fluorescência de raios X. Os resultados iniciais foram obtidos por análise semiquantitativa com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), método dos parâmetros fundamentais. Essa caracterização foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, em São Paulo, para as sílicas puras, da casca de arroz e comercial.

4.2.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) e tratamentos térmicos

4.2.3.1 Preparação das amostras para ATD

As amostras foram geradas por meio de moagem dos vidros utilizando conjunto almofariz/pistilo de ágata para obtenção de diferentes granulometrias dos dois tipos de vidros analisados no presente trabalho. Por peneiramento, as amostras foram classificadas em três faixas de granulometrias nas seguintes condições: inferior a 63 μm , entre 63 e 250 μm e entre 1 e 2 mm. Essa classificação teve como finalidade a verificação da influência dos tamanhos de partículas no processo de cristalização dos vidros preparados.

4.2.3.2 Realização das análises térmicas diferenciais (ATD)

Foram realizadas diversas análises térmicas nos laboratórios do Departamento de Cerâmica e Vidro (DCV) da Universidade de Aveiro (UA), Portugal, no equipamento SETARAM TG-DTA/DSC, utilizando diferentes taxas de aquecimento nas diferentes granulometrias obtidas conforme descrito no item 4.2.3.1. Foram utilizadas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min nos vidros com as variadas granulometrias, totalizando 12 amostras na forma de pó para os vidros obtidos a partir da sílica comercial e 12 amostras para os vidros obtidos com sílica da casca de arroz. O objetivo foi obter relação entre as diversas variáveis, como comparação, fixando uma delas como referência. Assim, foi possível fazer relação entre taxa de aquecimento e granulometria com os diferentes tipos de sílica.

Para o caso dos vidros com adição de óxidos complementares foram realizadas análises térmicas diferenciais dos materiais providos de ambas as fontes de sílica, comercial (DSOX) e da casca de arroz (DSAOX), utilizando taxa de 10°C/min e a maior entre as granulometrias propostas, na faixa de 1 a 2 mm, a fim de aproximar o resultado do comportamento do *bulk*, e consequentemente da aplicação em clínica.

4.2.3.3 Tratamentos térmicos

A partir dos resultados obtidos com as ATDs foi possível planejar as condições de 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: 610, 660 e 840°C. Todos os tratamentos térmicos descritos foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min, mantendo a temperatura no patamar por 10 minutos e deixando resfriar lentamente, dentro do forno, até a temperatura ambiente.

Também foram realizados tratamentos térmicos nos vidros com adição de óxidos complementares, para os materiais de ambas as fontes de sílica, comercial (DSOX) e da casca de arroz (DSAOX) nas mesmas condições de taxa e patamar (10°C/min por 10 minutos) e nas seguintes temperaturas: 630, 660 (apenas para a amostra DSAOX), 690 (apenas para a amostra DSOX) e 730°C.

4.2.4 Caracterizações dos vitrocerâmicos obtidos após tratamentos térmicos

4.2.4.1 Análise por difração de raios X

As amostras tratadas termicamente foram analisadas por difratometria de raios X visando a identificar possíveis fases cristalinas nos materiais. Os vidros e/ou vitrocerâmicos foram moídos e submetidos a essa caracterização, conforme procedimento descrito no item 4.2.1, porém nos laboratórios do Departamento de Cerâmica e Vidro (DCV) da Universidade de Aveiro (UA), Portugal, utilizando raios X de radiação Cu-K α (1,5418 Å), varredura entre 10° e 80°, e aplicando-se passo angular de 0,05° com 2s de contagem por ponto.

As temperaturas dos tratamentos térmicos descritos foram extraídas das informações providas pelos resultados de Análise Térmica Diferencial (ATD), descrita anteriormente no item 4.2.3.2, que nos fornece informações suficientes em relação à temperatura que envolve a região de cristalização dos vidros.

A partir dos difratogramas de raios X foi possível verificar a transformação obtida na transição de fase vítrea para fase cristalina; adicionalmente o tipo dessa fase que foi formada e o grau de cristalinidade de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Além da caracterização após os tratamentos térmicos informados anteriormente, também foram realizados DRX com as amostras retiradas do final da análise térmica (ATD), com taxa de aquecimento fixada em 15°C/min, a fim de verificar a influência das diferentes granulometrias na obtenção da fase cristalina do material.

4.2.4.2 Análise por MEV

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, no microscópio modelo HITACHI SU-70 com WDS e EDS acoplados, foram preparadas amostras dos vitrocerâmicos obtidos com diferentes fontes de sílica, tratadas termicamente nas temperaturas 610, 660 e 840°C, avaliando tanto a superfícies de fratura, quanto as superfícies lixadas, polidas e atacadas com uma solução de HF 5% (água destilada) por 1 segundo. A partir das micrografias obtidas foi possível observar que as imagens das superfícies de fratura, por choque mecânico, permitem melhor visualização do processo de cristalização do que as imagens geradas a partir das superfícies atacadas.

Já os materiais com adição de óxidos complementares e tratados termicamente, DSOX (630, 690 e 730°C) e DSAOX (660 e 730°C), foram submetidos a um ataque ácido com solução de HF 1% (água destilada) por 1 minuto e 20 segundos, e analisados no microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi TM-3000.

4.2.4.3 Análise por HTXRD (*High Temperature X-Ray Diffraction*)

Os vidros das diferentes fontes de sílica, obtidos diretamente do processo de fusão descrito no item 4.2.1 foram moídos utilizando almofariz e pistilo de ágata até atingir uma granulometria fina o suficiente ($< 63 \mu\text{m}$) para a utilização requerida no equipamento PHILLIPS X'PERT MRD. Os difratogramas obtidos ao longo do processo de variação térmica foram extraídos nas seguintes temperaturas: 30 (antes do aquecimento), 505, 525, 545, 565, 585, 605, 630 e 30°C (após o resfriamento). As medições foram realizadas utilizando radiação Cu-K α (1,5418 Å), varredura entre 10° e 70°, aplicando-se passo angular de 0,02° com 1s de contagem por ponto e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os difratogramas de raios X com variação térmica foram obtidos no DCV da UA, Portugal.

4.2.4.4 Teste biológico de citotoxicidade

O teste de citotoxicidade é uma forma de avaliação biológica *in vitro*, no qual se utilizam extratos dos materiais a serem testados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas para cultura celular. Neste trabalho, a avaliação da

citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro (105).

O ensaio ocorreu nos laboratórios do IPEN, segundo as normas de procedimentos metodológicos ISO 10993-5 (106).

Foram avaliadas a citotoxicidade dos materiais no estado vítreo. As amostras S (da sílica comercial), SA (da sílica da casca de arroz), DSOX (da sílica comercial com adição de óxidos complementares) e DSAOX (da sílica da casca de arroz com adição de óxidos complementares) foram fragmentadas e peneiradas até que tivessem tamanho de partícula menor que 63 μm , visando a minimizar a influência da superfície sobre os resultados.

Quando uma substância tóxica causa um dano às células, há um decréscimo de captura e ligação do vermelho neutro, adicionado para impregnação nas células com sobrevida nos micro poços contendo tanto as amostras quanto os controles positivo e negativo, possibilitando a distinção entre células vivas e mortas pela medida da intensidade de cor final. A adição do vermelho neutro para impregnação foi realizada após as amostras e os controles, positivo e negativo, terem sido adicionados na proporção de 0,1 g/mL no meio celular de tecido conectivo de camundongo, e incubados por 48 h a 37 °C; em seguida foram realizadas diluições seriadas dos extratos das amostras e mantidas em estufa úmida a 37 °C e atmosfera com 5 % CO_2 por 24 h.

A Figura 4.3 ilustra a adição dos extratos das amostras e dos controles positivo/negativo aos micropoços para realização do ensaio. Assim, foi realizada a quantificação de densidade óptica dos micropoços da placa através de espectrofotômetro leitor de ELISA, utilizando-se filtro de 540 nm.

Figura 4.3 – Adição dos controles positivo/negativo e dos extratos das amostras em microplaca com cultura de células aderidas para realização do teste de citotoxicidade.

A porcentagem de sobrevivência celular em cada diluição foi calculada através da média de densidade óptica de cada diluição e a média de densidade óptica do controle de células (100%).

4.2.4.5 Dureza Vickers

Os testes de Dureza Vickers foram realizados seguindo a norma ASTM C 1327-99 (107), que especifica a metodologia dos testes para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas. Foram realizadas 20 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras, utilizando-se carga de indentação de 1000 gF durante 30 segundos. O aparelho utilizado para a determinação de microdureza Vickers foi um microdurômetro digital, modelo Micromet 2004-Buehler, com monitor acoplado, que fornece os valores de dureza HV, as medidas de cada indentação e tamanho médio da trinca.

Para a determinação das propriedades mecânicas, as superfícies das amostras foram lixadas com lixa de até 20µm e polidas com suspensões adiamantadas de 15, 9, 6, 3 e 1 µm, utilizando politriz automática modelo JEAN WIRTZ – Phoenix 4000. Durante esta etapa, as amostras foram observadas em microscópio óptico, modelo Stereo Zoom Baush & Lomb, para a avaliação do processo de polimento, comportamento quanto aos riscos, poros e arrancamentos. O tempo de polimento variou em função da evolução do processo.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões fossem superiores a quatro vezes a diagonal da indentação (4d), evitando qualquer possibilidade de interferência do campo de tensão da indentação anterior na nova indentação.

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 11:

$$HV = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (11)$$

P é a carga teste aplicada (N), d é o comprimento da diagonal da indentação (µm) e 1,8544 é a constante geométrica do indentador piramidal de diamante.

4.2.4.6 Tenacidade à Fratura (K_{IC})

A tenacidade à fratura das amostras foi determinada utilizando a técnica de indentação Vickers. Para tanto, a metodologia utilizada neste trabalho seguiu as diretrizes indicadas na norma ASTM C 1421-99 (108), a qual permite a identificação dos valores da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente.

Cada impressão Vickers apresentou dois pares de trincas radiais. Nos cálculos, foi utilizado para cada amostra, pelo menos 20 indentações, ou 40 pares de trincas aceitáveis, ou seja, aquelas que não apresentaram interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações, como mostra Figura 4.4. A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Figura 4.4 – Indentações aceitáveis (a) e inaceitáveis (b), norma ASTM C 1327-03 (109).

Para a escolha da equação para determinar a tenacidade à fratura por indentação (K_{IC}) foi levada em consideração a razão c/a proposta por Niihara (101). De acordo com Niihara, se $0,25 \leq c/a \leq 2,5$ o comportamento de trincas apresentado é do tipo Palmqvist (110) (111), e a tenacidade à fratura é calculada de acordo com a Equação 12:

$$K_{IC} = 0,0084 \left(E/HV \right)^{0,4} \left[P / (a \cdot l^{0,5}) \right] \quad (12)$$

E é o módulo de Elasticidade (GPa), H é a dureza (GPa), P é a carga de indentação aplicada (N), a e l são parâmetros de indentação (μm).

Neste trabalho o módulo de elasticidade utilizado foi de 80 GPa para os vidros e 150 GPa para os vitrocerâmicos (112).

4.2.4.7 Cálculos cinéticos realizados utilizando resultados das ATDs

Após a realização das análises térmicas dos vidros, as curvas resultantes puderam ser analisadas de acordo com a variação de granulometria, das taxas de aquecimento e do tipo de vidro utilizado (a partir de sílica comercial e de sílica da casca de arroz) com cálculos cinéticos adequados para o tipo de curva gerada, conforme apresentados no item 3.2.2.

Os cálculos para obtenção dos valores das energias de ativação e dos coeficientes de Avrami para os picos de cristalização, nas diferentes granulometrias dos vidros das diferentes fontes de sílica (comercial e casca de arroz) foram baseados nas equações 3 e 4.

$$\ln \left[\frac{Tp^2}{\beta} \right] = \left[\frac{E}{RTp} \right] + \ln \left[\frac{E}{Rv} \right] \quad (3)$$

$$n = 2,5R(Tp)^2(E\Delta T)^{-1} \quad (4)$$

A Tabela 4.3 apresenta a codificação das amostras que tiveram suas energias de ativação e coeficientes de Avrami calculados.

Tabela 4.3 – Codificação das amostras dos vidros

Codificação	Fonte de Sílica	Granulometria
S63	comercial	<63 µm
S250	comercial	63 µm < x < 250 µm
S1mm	comercial	1 mm < x < 2 mm
SA63	casca de arroz	<63 µm
SA250	casca de arroz	63 µm < x < 250 µm
SA1mm	casca de arroz	1 mm < x < 2 mm

Utilizando o software OriginPro 8.1[®] da OriginLab Corporation foi possível calcular a fração cristalina em função da temperatura ao longo de todo o pico de cristalização dos materiais em uma análise térmica diferencial. O cálculo dessa fração é

realizado por meio do quociente da parcela de área dada abaixo do pico em uma determinada temperatura (A_p), pela área total representada pelo pico (A_t). Na Figura 4.5 é mostrado um exemplo das áreas utilizadas no cálculo das frações cristalinas em uma dada temperatura ao longo do pico de cristalização do material.

Figura 4.5 – Exemplo das áreas presentes em um pico de cristalização do material amorfo para cristalino utilizadas para o cálculo das frações cristalinas ao longo das temperaturas em uma análise térmica diferencial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DOS PÓS

Como o objetivo principal desse trabalho é a substituição do SiO_2 comercial por SiO_2 produzida a partir da casca de arroz, algumas caracterizações preliminares envolvendo as matérias-primas foram realizadas.

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são apresentados, respectivamente, os difratogramas das misturas de carbonato de lítio com as diferentes sílicas propostas, e os vidros formados a partir das misturas.

(a)

(b)

Figura 5.1 – Difratoigramas de raios X da mistura inicial de carbonato de lítio com (a) sílica comercial e com (b) sílica da casca de arroz.

(a)

(b)

Figura 5.2– Difrátogramas de raios X dos vidros obtidos com (a) sílica comercial e com (b) sílica da casca de arroz. Fusão a 1.550°C e recozimento a 500°C.

De acordo com as Figuras 5.1 (a) e (b) pode-se notar que os picos que aparecem na primeira correspondem ao carbonato de lítio e a sílica comercial, já na segunda os picos cristalinos que aparecem são apenas do carbonato de lítio, indicando que a sílica obtida da casca de arroz é amorfa.

Já nas Figuras 5.2 (a) e (b), com a fusão já realizada, o comportamento é bastante parecido entre os difratogramas dos materiais providos de diferentes fontes de sílica, e típico de materiais amorfos, como os próprios vidros recém-formados.

A Tabela 5.1 apresenta a análise química por fluorescência de raios X das sílicas provenientes da fonte comercial e da casca de arroz, visando a colaborar na discussão dos resultados.

Tabela 5.1 – Resultados das análises de fluorescência de raios X de amostras de sílica provenientes da casca de arroz e comercial.

Óxido	Concentração (% em massa)	
	Sílica da casca de arroz	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 amostras de sílica foi possível notar a alta pureza encontrada em ambas, bem como a diferença na variação da porcentagem dos óxidos presentes em cada uma delas, cujas consequentes proporções relacionadas às propriedades no geral são insignificantes no que diz respeito à comparação entre elas, como o presente trabalho mostra nos resultados dispostos em sequência. Uma diferença

notória e influente na coloração do vidro é a presença em maior teor do óxido de ferro na sílica da casca de arroz. A mistura dos íons de ferro nos diferentes estados de oxidação (2^+ e 3^+) conduz a uma coloração esverdeada (8), o que também corresponde ao resultado obtido com o vidro formado a partir dele.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS PRODUZIDOS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

5.2.1 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial dos vidros provenientes das duas fontes de sílica foi realizada com o intuito de comparar os efeitos de algumas variáveis do processo na definição dos picos de cristalização dos materiais. Avaliou-se o efeito da granulometria, da taxa de aquecimento e da própria diferença entre as fontes de sílica, como descrito no item 4.2.2.2. Na Figura 5.3 é apresentada a análise comparativa do efeito que as diferentes fontes de sílica exercem quando se fixa a taxa de aquecimento da ATD e a granulometria das amostras.

(a)

(b)

Figura 5.3–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito das fontes de sílica na definição do pico de cristalização dos vidros resultantes. Parâmetros fixados: granulometria de 1 mm e taxas de aquecimento de (a) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e (b) $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A granulometria de 1 mm 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 à 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.

Para análise dos outros efeitos no estudo dos ATDs mantiveram-se dois parâmetros fixados para a análise de um terceiro, já que, como visto, o trabalho estuda três variáveis (efeito das sílicas, das granulometrias e das taxas de aquecimento). Uma análise mais detalhada da influência da taxa de aquecimento na definição da temperatura de cristalização dos vidros preparados é apresentada na Figura 5.4.

Figura 5.4—Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito das fontes de sílica e da taxa de aquecimento, na definição do pico de cristalização dos vidros resultantes: gráficos comparativos para uma mesma granulometria (1 mm), com os vidros à base de (a) sílica comercial (S) e (b) sílica da casca de arroz (SA).

De acordo com as comparações realizadas nas Figuras 5.4 (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 de aquecimento reduz o intervalo de tempo para ocorrência da reação, deslocando a cristalização para maiores temperaturas (113) (114) (115). 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 (116).

Ainda em análise comparativa, desta vez fixou-se a fonte de sílica e a taxa de aquecimento da ATD para que assim seja possível estudar a influência da granulometria na definição dos picos de cristalização do material (Figura 5.5).

Figura 5.5—Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito da granulometria na definição do pico de cristalização dos vidros preparados a partir de (a) sílica comercial (S) e (b) sílica da casca de arroz (SA). Taxa de aquecimento: $15^{\circ}C/min$.

Nas Figuras 5.5 (a) e (b) é mostrado que a influência da granulometria das amostras é similar à observada para taxa de aquecimento. Como esperado, os picos de cristalização são deslocados para temperaturas mais altas à 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, portanto o estado é mais próximo ao estado de equilíbrio, pois o gradiente térmico cresce com o aumento da partícula. 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 (113).

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados das temperaturas máximas dos picos de cristalização (T_p) obtidos em função das variáveis estudadas: fonte de sílica (S - obtida com sílica comercial, SA – obtida com sílica da casca de arroz), taxa de aquecimento e granulometria.

Tabela 5.2 – Valores de temperatura máxima do pico de cristalização, determinados por ATD, para as variáveis estudadas: fonte de sílica (S - obtida com sílica comercial, SA – obtida com sílica da casca de arroz), taxa de aquecimento e granulometria.

Tp (°C)		
Granulometria < 63 µm	S	SA
5°C/min	553	567
10°C/min	567	581
15°C/min	574	591
20°C/min	584	598
Granulometria		
63 µm < x < 250 µm		
5°C/min	617	613
10°C/min	634	631
15°C/min	645	642
20°C/min	653	648
Granulometria		
1 mm < x < 2 mm		
5°C/min	625	621
10°C/min	643	637
15°C/min	654	648
20°C/min	661	655

A partir da Tabela 5.2 é possível concluir que a influência da taxa de aquecimento no deslocamento da temperatura do pico de cristalização (Tp), na comparação entre as granulometrias de 63 µm < x < 250 µm e 1 mm < x < 2 mm, é menos significativa do que essa influência entre as granulometrias < 63 µm e 63 µm < x < 250 µm, para as quais o deslocamento dos picos em função do aumento da taxa é mais pronunciado.

A Figura 5.6 mostra a influência das taxas de aquecimento na temperatura correspondente ao pico de cristalização para as três granulometrias propostas, levando em conta a comparação entre as fontes de sílica.

(a)

(b)

Figura 5.6– Temperatura do pico de cristalização (T_p) determinada por ATD, em função da taxa de aquecimento para os vidros obtidos a partir de sílica comercial (S) e de sílica de casca de arroz (SA) com granulometria de (a) $< 63\ \mu\text{m}$, (b) $63\ \mu\text{m} < x < 250\ \mu\text{m}$.

(c)

Figura 5.6– Temperatura do pico de cristalização (T_p) determinada por ATD, em função da taxa de aquecimento para os vidros obtidos a partir de sílica comercial (S) e de sílica de casca de arroz (SA) com granulometria de (c) $1\text{ mm} < x < 2\text{ mm}$.

A diferença da influência das taxas de aquecimento na definição das T_p s, entre os vidros obtidos a partir de ambas as sílicas é notória, sendo mais expressiva na Figura 5.6 (a), onde as cristalizações dos vidros à base de sílica da casca de arroz ocorrem em temperaturas maiores em relação às dos vidros à base de sílica comercial. Esse adiamento pode ocorrer por influência de uma maior quantidade de elementos químicos, ou impurezas, presentes na composição da sílica da casca de arroz, em comparação com a sílica comercial, como mostrado na Tabela 5.1.

Como essa diferença, mais significativa, ocorre na granulometria de $<63\text{ }\mu\text{m}$, é possível relacionar a influência da quantidade de impurezas da sílica da casca de arroz com o menor tamanho de partícula do material. Essas impurezas presentes podem inibir, e assim adiar o processo de cristalização quando existe mais superfície de contato, como é o caso das menores granulometrias.

Nas Figuras 5.7 são mostradas as frações cristalinas (extraídas conforme descrição no item 4.2.3.3) em função da temperatura para os vidros obtidos com sílica comercial (S) e com sílica da casca de arroz (SA). As Figuras 5.7 (a) e (b) são, respectivamente, S e SA, ambas para granulometria $< 63\text{ }\mu\text{m}$ e variando as taxas de aquecimento em 5, 10, 15 e 20

°C/min. Da mesma maneira seguem as variações em 5.7 (c) e (d) para a granulometria de 1 mm.

(a)

Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica comercial (a) com granulometria < 63 µm.

(b)

Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica da casca de arroz (b) com granulometria $< 63 \mu\text{m}$.

(c)

Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica comercial (c) com granulometria 1 mm.

(d)

Figura 5.7 - Frações cristalinas em função da temperatura na análise térmica diferencial e taxa de aquecimento, obtidas nos vidros preparados a partir da sílica da casca de arroz (d) com granulometria 1 mm.

É possível observar que foram obtidas curvas na forma sigmoidal, principalmente para as amostras de granulometria 1 mm. O comportamento também foi observado por Yuan et al., 2006, para as taxas de 5, 10 e 15°C/min, e obteve a faixa de temperatura de cristalização entre 680 e 730°C, porém para o vidro metálico $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5,5}\text{B}_{31,5}$ (115). O comportamento é comumente encontrado na literatura para estas taxas de aquecimento (115) (117) (118). Segundo Pratap et al. 2004 (119), o comportamento sigmoidal exclui a possibilidade de cristalização superficial e constata uma cristalização volumétrica, por bulk. Mais adiante, de acordo com os cálculos cinéticos realizados, cujos resultados de parâmetro de Avrami serão apresentados no item 5.2.4, é possível notar que o comportamento de cristalização se altera de superficial para volumétrico, confirmando o comportamento sigmoidal mais evidenciado nas amostras de granulometria 1mm<x<2mm quando comparados às amostras de granulometria < 63 μm , como visto na

Figura 5.7 acima. Ainda segundo Pratap et al., e mostrado na Figura 5.8, a curva é dividida em três estágios. No estágio 'a' representa a nucleação em diversos pontos da amostra, e a cristalização volumétrica se torna dominante. O estágio 'b' mostra o crescimento do núcleo de acordo com a crescente taxa de reação, gerada pelo aumento da área superficial de nucleação. Já a fase de decaimento 'c' mostra o diminuição da área superficial, resultado do coalescimento dos núcleos (119).

Mais uma vez pode-se verificar que com o aumento das taxas de aquecimento, o pico de cristalização determinado por ATD desloca-se para maiores temperaturas. Também é possível notar que, apesar da aparente influência da quantidade de elementos químicos presentes na sílica da casca de arroz em deslocar o pico T_p para maiores temperaturas na menor granulometria ($< 63 \mu\text{m}$), as faixas de temperatura presentes em ambas as curvas são as mesmas. Isso é válido para os dois casos granulométricos, tanto no caso de $< 63 \mu\text{m}$ como de $1 \text{ mm} < x < 2 \text{ mm}$.

Figura 5.8 – Gráfico da fração cristalina em função da temperatura para o vidro metálico $\text{Co}_{43}\text{Fe}_{20}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$, realizado por DSC (*differential scanning calorimetry*) por diferentes taxas de aquecimento (115).

5.2.2 Caracterização por DRX convencional

Nas Figuras 5.9 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de raios X das amostras dos vidros à 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 ($< 63 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m} < x < 250 \mu\text{m}$ e $1 \text{ mm} < x < 2 \text{ mm}$), fixando-se a taxa de aquecimento em $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

Figura 5.9 - Difrátogramas de raios X das amostras de vidro, antes e após realização das ATDs (15°C/min), em função da granulometria do dissilicato de lítio obtido a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.

De acordo com os difratogramas das Figuras 5.9 (a) e (b) foi possível notar que a intensidade dos picos referentes aos planos cristalográficos das amostras após a realização das ATDs aumenta à medida que aumenta o tamanho de partícula das amostras submetidas a essa análise térmica, o que pode ser um indício de favorecimento da cristalização tipo volumétrica em ambos os vidros, à base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz. As fases foram identificadas com o auxílio das fichas contidas no JCPDS (104).

Outra informação possível de ser extraída da figura anterior é a presença, quase que total, da fase dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). No entanto, picos de baixa intensidade de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), principalmente no vidro à base de sílica comercial, estão presentes.

5.2.3 Caracterização por HTXRD com variação térmica

Nos difratogramas da Figura 5.10 são mostradas respectivamente as análises por HTXRD nos vidros obtidos a partir da sílica comercial e (a) da sílica da casca de arroz (b).

(a)

(b)

Figura 5.10 - HTXRD para os vidros obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.

A análise dos difratogramas da Figura 5.10 indica que desde o material amorfo, à temperatura ambiente inicial, até o aquecimento a 630 °C, seguido do resfriamento novamente até a temperatura ambiente, a fase cristalizada é predominantemente composta pelo dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), sendo a intensidade de outras fases intermediárias muito pequenas. Sendo assim, a fase cristalina do metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) formada de maneira intermediária, que para fins práticos pode ser importante no que diz respeito a posterior usinabilidade se encontrada com certa proporção no material amorfo, não pôde ser obtida a partir dos materiais sem adição de óxidos complementares como descrito no item 4.1.2 para ambas as fontes de sílica.

Além disso, também é possível observar que a cristalização no dissilicato de lítio obtido com sílica da casca de arroz acontece de maneira ligeiramente mais tardia do que quando comparado ao obtido com sílica comercial, o que também pode ser visto para a granulometria < 63 μm segundo os dados da Tabela 5.2.

5.2.4 Cinética de cristalização dos vidros

Os cálculos cinéticos dos valores das energias de ativação e dos parâmetros de Avrami na cristalização dos vidros em vitrocerâmicas para os dois materiais, S e SA, utilizando as três granulometrias propostas foram realizados, a partir da Equação 3, plotando os valores de $\ln(T_p^2/\beta)$ versus $1/T_p$ (Figura 5.11).

Figura 5.11 – Gráfico de $\ln(Tp^2/\beta)$ por $1/Tp$ para determinação da energia de ativação e do coeficiente de Avrami do vidro obtido com (a) sílica comercial.

Figura 5.11 – Gráfico de $\ln(T_p^2/\beta)$ por $1/T_p$ para determinação da energia de ativação e do coeficiente de Avrami do vidro obtido com (b) sílica da casca de arroz.

A partir dos valores das inclinações das retas apresentadas na Figura 5.11 foi possível calcular as energias de ativação para a cristalização dos vidros em vitrocerâmicas em função da granulometria de cada material. Com o auxílio da Equação 4 e a partir dos valores das energias e de outras informações das análises térmicas diferenciais (descritos no item 3.2.2) foi possível obter os valores dos parâmetros de Avrami.

Na Tabela 5.3 são apresentados os valores das energias de ativação e dos coeficientes de Avrami para a cristalização do vidro obtido a partir de sílica comercial, S, e de sílica da casca de arroz, SA, para diferentes granulometrias.

Tabela 5.3 – Energias de ativação (E), e os coeficientes de Avrami (n) das amostras.

Material	Energia de Ativação(kJ/mol)	n (coeficiente de Avrami)
S63	~ 258	1,44
S250	~ 247	1,46
S1mm	~ 254	3,89
SA63	~ 263	1,57
SA250	~ 247	1,71
SA1mm	~ 265	4,39

De acordo com as curvas da Figura 5.11, e dos valores obtidos e listados na Tabela 5.3 é possível notar que as energias obtidas para os dois materiais (S e SA) são bastante próximas, com alguma diferença para as granulometrias $< 63 \mu\text{m}$ e $1\text{mm} < x < 2\text{mm}$, onde as energias encontradas para os vidros SA são ligeiramente maiores do que os valores encontrados para os vidros S. Porém, ainda assim, os resultados se mantêm dentro de um pequeno intervalo.

Além disso, pode-se verificar que os valores das energias não sofrem uma alteração tendenciosa à medida que a granulometria do material se altera. Tanto nos vidros S quanto nos vidros SA, os valores das energias se mantêm em uma faixa próxima com o aumento da granulometria. Os valores encontrados estão de acordo com valores previamente obtidos na literatura utilizando a Equação 3 proposta (45).

Já no caso dos parâmetros de Avrami calculados, existe uma clara alteração numérica com o aumento da granulometria dos materiais, o que propõe uma alteração no comportamento da cristalização. É possível concluir que para a granulometria de 1 mm, que mais se aproxima do *bulk*, a cristalização passa de superficial (granulometrias de < 63 e $63 \mu\text{m} < x < 250 \mu\text{m}$) para volumétrica, em ambos os materiais (46) (47) (48) (49) (50). Portanto, significa que a variação de granulometria influencia, tanto nos vidros S quanto nos vidros SA, no tipo de cristalização que ocorrerá na passagem do vidro para vitrocerâmica.

5.2.5 Estudo da citotoxicidade

O teste de citotoxicidade, que é medido pelo índice do efeito tóxico que ocorre no nível celular de acordo com o número de células que são afetadas pelo material em questão, está representado pela Figura 5.12 para os vidros obtidos a partir de sílica comercial e de sílica da casca de arroz (S e SA, respectivamente) ambos realizados em duplicata.

Figura 5.12 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

A porcentagem de células que não sofreram danos ocasionados pelo material foi bastante satisfatória em ambos os casos, estando entre 80 e 100% de viabilidade celular, ou seja, de células que se mantiveram vivas nas variadas concentrações do extrato celular. Nos vidros SA a viabilidade celular é, no geral, ainda superior aos vidros S. Porém, apesar da tendência, como os resultados foram próximos, é difícil afirmar qual das amostras apresenta maior potencial biológico. Valores acima de 80% de viabilidade celular são ótimos indicativos de material não citotóxico, citando que as porcentagens representadas na curva são de células que se mantiveram vivas do começo ao fim do ensaio.

A linha de denominação IC 50% contida na curva, mostra a concentração do extrato onde 50% das células foram lesadas ou mortas no ensaio de citotoxicidade. O controle positivo, o qual simula condições inadequadas à sobrevivência e crescimento celular, apresentou IC 50% pouco abaixo de 40% de concentração do extrato, o que indica que nessa concentração o índice de sobrevivência é baixo. Com isso é possível notar que com o gradual aumento na concentração do extrato do controle positivo, as colônias celulares diminuem sua capacidade de crescimento e sobrevivência, o que possibilita o monitoramento de possíveis erros no ensaio. Por outro lado o controle negativo, que simula condições adequadas ao crescimento celular, se manteve em torno de 100%.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ

5.3.1 Caracterização por DRX das vitrocerâmicas obtidas a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos

Os difratogramas das amostras dos vidros S e SA, tratadas termicamente nas temperaturas 610, 660 e 840°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 10 minutos, são apresentados na Figura 5.13 a seguir.

Figura 5.13 - Difratoigramas de raios X dos vidros tratados termicamente a 610, 660 e 840°C obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min e 10 minutos de patamar.

A temperatura de formação do metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) por muitas vezes concorre com a do dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) em composições mais complexas, ou seja, com adições de outros óxidos na mistura estequiométrica do dissilicato de lítio, os resultados da literatura apontam que o metassilicato de lítio se decompõe completamente acima de 820°C , onde predomina o dissilicato de lítio, e, além disso, acima de 840°C fases diferentes à base do silicato de lítio com os óxidos presentes podem aparecer (41). Porém, de acordo com os resultados apresentados na Figura 5.13 a formação do metassilicato de lítio não chega a ser intensa o bastante para que ela seja uma fase que concorra em predominância no material. Porém também é possível, como se pode notar, que para essas composições menos complexas, a decomposição total dessa fase não aconteça acima de 820°C .

5.3.2 Análise microestrutural por MEV das vitrocerâmicas, sem adição de óxidos complementares, obtidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

Nas Figuras 5.14 (a), (b), (c) e (d) são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura dos vidros S e SA tratados termicamente a 610°C , 660°C e 840°C .

(a)

(b)

Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (a) e com sílica de casca de arroz (b), com tratamento térmico de 610°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min.

(c)

(d)

Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (c) e com sílica de casca de arroz (d), com tratamento térmico de 660°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min.

(e)

(f)

Figura 5.14 - Vitrocerâmico obtido com sílica comercial (e) e com sílica de casca de arroz (f), com tratamento térmico de 840°C com rampa de 10 minutos e taxa de 10°C/min.

Observa-se que nas Figuras 5.14 (a), (b), (c) e (d) 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 microestrutura se altera, as formas iniciais de agulha passam a tomar forma de bastonetes. Esse comportamento pode significar uma melhora na tenacidade à fratura do material, as trincas passam a ter maiores dificuldades de propagação (45) (69) (120).

Esse comportamento morfológico, em forma de bastonete para ambos os vidros, S e SA, está novamente, e melhor representado em uma maior ampliação, na Figura 5.15 a seguir. Essa Figura também representa o tratamento térmico a 840°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 10 minutos.

(a)

(b)

Figura 5.15—Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies de fratura dos vitrocerâmicos preparados com sílica comercial (a) e com sílica de casca de arroz (b) por tratamento térmico de 840°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.

5.3.3 Comportamento mecânico por dureza e tenacidade à fratura dos materiais sem óxidos complementares

A Figura 5.16 mostra a dureza Vickers e a tenacidade à fratura obtida para os vidros e vitrocerâmicos, sem adição de óxidos complementares, de sílica comercial e da casca de arroz para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

(a)

(b)

Figura 5.16 – Comportamento mecânico por (a) dureza e (b) tenacidade à fratura para os vidros e vitrocerâmicas de ambas as fontes de sílica, comercial e da casca de arroz, sem adição de óxidos complementares.

De acordo com a figura é possível notar que o aumento da dureza e tenacidade à fratura acompanha o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras. Além da análise morfológica discutida no item 5.3.2, maiores temperaturas de tratamento térmico possibilitam a redução de porosidade nos vitrocerâmicos, o que contribui na redução da possibilidade de propagação de trincas, aumentando a tenacidade à fratura. Possíveis fases intermediárias também poderiam influir no comportamento mecânico dos materiais, porém, como essas fases apareceram em quantidades insignificantes nos materiais, como pôde ser visto nos difratogramas dos itens 5.2.3 e 5.3.1, não foi uma alteração pronunciada (69).

Também é possível notar a grande proximidade nos valores encontrados na comparação entre os materiais obtidos a partir da sílica comercial e da sílica da casca de arroz. Ambos os materiais ficaram numa mesma faixa de dureza e tenacidade à fratura.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS PRODUZIDOS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ COM ADIÇÃO DE ÓXIDOS COMPLEMENTARES

5.4.1 Análise térmica por ATD

A análise térmica diferencial dos vidros provido das duas fontes de sílica, com adição de óxidos complementares, foi realizada para verificação das temperaturas de cristalização e para analisar a presença ou não de fases intermediárias ao longo do processo. A Figura 5.17 mostra a análise comparativa do efeito das diferentes fontes de sílica e a contribuição que os óxidos complementares adicionados trazem na possível obtenção de fases intermediárias antes da formação do dissilicato de lítio, e as temperaturas as quais as fases cristalizam.

Figura 5.17–Avaliação, por análise térmica diferencial, do efeito da adição de óxidos complementares na definição e posição do pico de cristalização da vitrocerâmica resultante. Taxa de aquecimento 10°C/min para DSOX (a) e DSAOX (b).

Para os dois casos a granulometria utilizada foi de $1\text{ mm} < x < 2\text{ mm}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. É possível notar que, para o material obtido a partir da sílica da casca de arroz com adição de óxidos complementares, houve um retardamento na faixa de temperaturas na qual o vidro se cristaliza em vitrocerâmica comparando com o vidro produzido com sílica comum. O que pode ser provocado pela maior diversidade de elementos químicos presentes na forma de óxidos na sílica da casca de arroz, já que a adição de óxidos na mistura final foi a mesma para os materiais de ambas as fontes. As temperaturas máximas do pico de cristalização para os vidros à base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz são $\sim 633^\circ\text{C}$ e $\sim 738^\circ\text{C}$, respectivamente, o que mostra uma diferença de mais de 100°C para a influencia da fonte de sílica.

Também é possível verificar, que no material à base de sílica comercial, aparecem picos, de menor intensidade, no início do processo de cristalização. Ou seja, existe uma coexistência relevante de fases para uma mesma temperatura. Essa informação estará mais bem descrita e apresentada posteriormente quando será tratada a difratometria de raios X com variação térmica. Nota-se também que, para o material à base de sílica da casca de arroz, esse pico não aparece de maneira significativa ou não é possível a verificação.

Em relação à posição dos picos de cristalização no que diz respeito a uma comparação dos materiais com e sem adição de óxidos complementares, com exceção do vidro a base de sílica da casca de arroz, que parece ter sofrido influência da maior complexidade dos elementos químicos pelo fato de ter seu pico deslocado para maiores temperaturas, o pico de cristalização da transformação do vidro para vitrocerâmica no material com adição de óxidos complementares a base de sílica comercial, não obteve variação significativa de posição. Isso pode ter ocorrido, mesmo com a influência de agentes nucleantes como o P_2O_5 , pela ação do Al_2O_3 , que prejudica o fenômeno da devitrificação (103) (69) (44) (8). Segundo a literatura, a adição conjunta de K_2O e Al_2O_3 na composição formadora de dissilicato de lítio, também contribui no retardamento da reação de cristalização deste (61).

5.4.2 Estudo da citotoxicidade

A Figura 5.18 mostra a determinação da viabilidade celular por citotoxicidade para os vidros obtidos a partir de sílica comercial e de sílica da casca de arroz com adição

de óxidos complementares (DSOX e DSAOX, respectivamente). Também são mostrados no gráfico os controles positivo e negativo, que confirmam a validade do teste.

Figura 5.18 - Curvas de viabilidade celular obtidas no ensaio de citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro.

Assim como no caso dos vidros obtidos a partir de ambas as fontes de sílica, porém sem adição de óxidos complementares, o resultado com adição foi bastante satisfatório, demonstrando que os vidros das composições realizadas não possuem carácter tóxico em meio biológico. A porcentagem de células que não sofreu danos ocasionados pelo material esteve sempre superior a 75% de viabilidade celular, ou seja, de células que se mantiveram vivas nas variadas concentrações do extrato celular. Aqui, bem como nos vidros sem adição de óxidos complementares, é possível verificar que a viabilidade celular é, no geral, também superior nos vidros à base de sílica da casca de arroz. Estando sempre na faixa dos 100% em todas as concentrações do extrato celular.

De acordo com os resultados obtidos para os vidros com ou sem adição de óxidos complementares (a partir de ambas as fontes de sílica), é possível salientar que todos são materiais com potencial para o uso em meio biológico.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS VITROCERÂMICAS PRODUZIDAS COM SÍLICA COMERCIAL E SÍLICA DA CASCA DE ARROZ COM ADIÇÃO DE ÓXIDOS COMPLEMENTARES

5.5.1 Caracterização por DRX convencional

As Figuras 5.19 (a) e (b) apresentam os difratogramas de raios X das amostras dos vidros à base de sílica comercial e de sílica da casca de arroz com adição de óxidos complementares (na composição citada no item 4.1.2), nomeadas DSOX e DSAOX, respectivamente, para diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 5.19 - Difrátogramas de raios X das amostras de vidro com óxido, para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.

De acordo com os difratogramas obtidos e mostrados na Figura 5.19, é possível perceber que existe a formação de outras fases, além da fase principal, dissilicato de lítio, porém em menores proporções. Para o caso dos materiais a base de sílica comercial, a fase metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) cristaliza de maneira concorrente na temperatura 630°C , e tende a ser decomposta em maiores temperaturas, como por volta de 820 ou 840°C (41). Ainda para o material a base de sílica comercial percebe-se o surgimento, ainda que em baixa proporção, da fase Li_3PO_4 . Essas duas fases intermediárias, Li_2SiO_3 e Li_3PO_4 podem explicar os picos de cristalização simultâneos encontrados no início do pico de cristalização principal, que origina o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) na ATD.

Para o caso dos materiais a base de sílica da casca de arroz com adição de óxidos complementares (DSAOX), não foi possível detectar a fase Li_3PO_4 , porém, ainda que não de maneira clara e definida como quando comparando com os picos de cristalização dos materiais DSOX nas análises térmicas diferenciais do item 5.4.1, pode-se sugerir um pico de cristalização em uma temperatura um pouco menor do que a temperatura de cristalização do dissilicato de lítio. Pelos difratogramas acima, pode-se notar que a fase Li_2SiO_3 já está se decompondo em menores temperaturas no material DSAOX do que no material DSOX. Esse comportamento pode ser melhor observado no item 5.5.2 abaixo.

5.5.2 Caracterização por HTXRD das amostras com adição de óxidos complementares

Nos difratogramas da Figura 5.20 são mostradas as análises por HTXRD nos vidros DSOX (a) e DSAOX (b). Pela análise das figuras é possível notar que a característica amorfa encontrada em temperaturas mais baixas é substituída pela estrutura cristalina, configurando como um material vitrocerâmico. Sendo a fase majoritária o dissilicato de lítio.

(a)

(b)

Figura 5.20 - HTXRD para os vidros com óxidos complementares obtidos a partir de (a) sílica comercial e de (b) sílica de casca de arroz.

O comportamento no processo de cristalização, de acordo com o aumento da temperatura, foi bastante próximo para ambos os materiais. Porém, em comparação com os HTXRD encontrados na Figura 5.9, nestes é possível notar a coexistência da fase metassilicato de lítio, ainda que em baixa proporção, cristalizando na mesma faixa de temperatura do que o dissilicato de lítio, e tendendo a se decompor a maiores temperaturas, principalmente no material à base de sílica da casca de arroz. O surgimento do metassilicato está de acordo com o que se espera e se encontra na literatura, já que alguns óxidos, principalmente o P_2O_5 , contribuem na formação do mesmo, que quando não é concorrente, é precursor da fase dissilicato de lítio (69) (43) (44).

Esse fato pode ser bastante útil em operação, já que anteriormente ao tratamento térmico final da peça para prótese que será introduzida no paciente, a obtenção do metassilicato em meio amorfo facilita o processo de usinagem.

5.5.3 Análise microestrutural por MEV das vitrocerâmicas, com adição de óxidos complementares, obtidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico

As Figuras 5.21 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das vitrocerâmicas DSOX tratadas termicamente a 630°C (a), 690°C (b) e 730°C (c), e DASOX tratadas a 660°C (d) e 730°C (e) e submetidas a um ataque ácido com solução de HF 1% (água destilada) por 1 minuto e 20 segundos.

(a)

(b)

Figura 5.21—Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras submetidas a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, das vitrocerâmicas preparadas com sílica comercial, tratadas termicamente com (a) 630°C e (b) 690°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.

(c)

Figura 5.21–Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra submetida a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, da vitrocerâmica preparada com sílica comercial e tratada termicamente com (c) 730°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.

(d)

(e)

Figura 5.21—Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das amostras submetidas a um ataque ácido com solução de HF por 1 minuto e 20 segundos, das vitrocerâmicas preparados com sílica da casca de arroz, tratadas termicamente com (d) 660°C e (e) 730°C por 10 minutos de patamar e 10°C/min de taxa de aquecimento.

É possível notar que a morfologia dos cristais formados em todos os casos se manteve na forma de agulhas. As temperaturas utilizadas não foram suficientes para que a alteração dessa forma para a forma de bastonetes, indicativo de melhora na tenacidade à fratura, fosse alcançada.

Também é possível perceber, assim como no caso das micrografias das vitrocerâmicas obtidas sem adição de óxidos complementares mostradas no item 5.3.2, que o crescimento dos cristais acontece de maneira radial, o que sugere que esses centros sejam a origem do cristal, ou seja, a nucleação. Isso acontece pela baixa quantidade de agente nucleante, no caso o P_2O_5 , que na proporção de até 2,0% (utilizada nesse trabalho), não promove a formação de grandes quantidades de núcleos. A fase intermediária Li_3PO_4 atua como sítio de nucleação, porém em baixas quantidades esses sítios são limitados, ou inexistentes, o que implica no crescimento dos cristais de maneira radial a partir dos poucos núcleos que se formam. Acima de 2,0% de P_2O_5 adicionado à mistura esse tipo de crescimento já não é mais observado (69).

5.5.4 Comportamento mecânico por dureza e tenacidade à fratura nos materiais com óxidos complementares

A Figura 5.22 mostra a dureza Vickers e a tenacidade à fratura obtida para os vidros e vitrocerâmicos, com adição de óxidos complementares, de sílica comercial e da casca de arroz para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos.

(a)

(b)

Figura 5.22 – Comportamento mecânico por (a) dureza e (b) tenacidade à fratura para os vidros e vitrocerâmicas de ambas as fontes de sílica, comercial e da casca de arroz, com adição de óxidos complementares.

É possível observar na Figura 5.22 um ligeiro aumento na tenacidade à fratura e na dureza das vitrocerâmicas com adição de óxidos complementares de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Porém, como pôde ser visto na Figura 5.20, não houve significativa alteração na cristalização e na forma encontrada nos cristais das micrografias. Portanto, o mecanismo de tenacificação que corresponde à alteração da morfologia dos cristais, de agulhas para bastonetes, não ocorreu.

As temperaturas e tempos utilizados não possibilitaram uma alteração microestrutural significativa para o caso das vitrocerâmicas com adição de óxidos complementares. Os resultados de tenacidade à fratura estão dentro de uma faixa de valores esperados, e encontrados na literatura, para composições similares, $1,8 - 2,2 \text{ MPam}^{1/2}$ (69).

Além disso, pode-se perceber que os materiais ainda não cristalizados, ou seja, ainda no estado amorfo, e apenas recozidos a 500°C , apresentam propriedades mecânicas de dureza e tenacidade inferiores aos materiais cristalizados.

Analisando a influência das fontes de sílica nas propriedades mecânicas dos materiais, nota-se que as vitrocerâmicas à base de sílica da casca de arroz apresentam propriedades mecânicas, de tenacidade à fratura, ligeiramente inferiores do que as vitrocerâmicas à base de sílica comercial, porém dentro de uma mesma faixa.

Na comparação da dureza dos materiais sem e com adição de óxidos complementares, é possível notar um ganho dessa propriedade mecânica em aproximadamente 12% para temperaturas de tratamentos térmicos próximas a 650°C , nas mesmas condições de taxa de aquecimento, tempo de patamar e taxa de resfriamento. Os materiais sem adição de óxidos apresentaram dureza na faixa de $520 \text{ HV}_{1000\text{gF}}$ (S e SA). Já os materiais com adição de óxidos tiveram sua dureza aumentada para $\sim 590 \text{ HV}_{1000\text{gF}}$ (DSOX), $\sim 570 \text{ HV}_{1000\text{gF}}$ (DSAOX). Esse comportamento é esperado quando se adiciona óxido de zinco em quantidades de até 5%, como foi o caso (8).

6 CONCLUSÕES

A substituição da fonte de sílica comercial pela de casca de arroz não influenciou significativamente nos resultados das propriedades avaliadas. As temperaturas de cristalização, determinadas por análise térmica diferencial, foram muito próximas para os dois casos. Além disso, o comportamento dos dois materiais frente às variações de granulometria e de taxa de aquecimento, também foi bastante semelhante. O aumento da granulometria, bem como da taxa de aquecimento, deslocaram os picos de cristalização dos vidros em vitrocerâmicas para maiores temperaturas.

As análises de difração de raios X após realização das ATDs indicaram que o aumento da granulometria das amostras tende a aumentar o grau de cristalização dos materiais. Utilizando HTXRD foi possível notar que as possíveis fases intermediárias, dentre elas o metassilicato de lítio, que se formariam ao decorrer da cristalização da vitrocerâmica de dissilicato de lítio, não foram suficientemente relevantes para o caso dos materiais obtidos sem adição de óxidos complementares.

Também foi possível verificar que a complexidade da composição da sílica da casca de arroz pode ter discreta influencia no retardamento da cristalização para menores granulometrias nos materiais.

Tanto as amostras S e SA, quanto as DSOX e DSAOX não apresentaram comportamento citotóxico. Os vidros SA e DSAOX, ou seja, a base de sílica da casca de arroz, obtiveram porcentagens de viabilidade celular ainda maior do que os vidros a base de sílica comercial. Isso mostra que ambos os vidros apresentaram um ambiente adequado às células cultivadas, não as lesando ou matando, podendo ainda permitir crescimento celular nas colônias.

Verificou-se que o aumento das temperaturas de tratamentos térmicos propicia o aumento das intensidades relativas dos picos da fase dissilicato de lítio obtida com sílica comercial. O material obtido com sílica da casca de arroz segue a mesma tendência entre as temperaturas 610 e 660°C, já entre 660 e 840°C a diferença não é mais tão significativa. Apesar de os picos de metassilicato de lítio aparecerem em baixas proporções, principalmente nos vidros S, a fase não se decompõe na temperatura acima de 820°C nos materiais puros, isto é, sem adição de óxidos complementares, como é o caso de S e SA.

Os vidros S e SA apresentaram microestruturas similares de agulhas para bastonetes de acordo com o aumento das temperaturas de tratamentos térmicos, o que

indica aumento na tenacidade dos materiais. Para o caso dos materiais DSOX e DSAOX a alteração morfológica de agulhas para bastonetes não ocorreu com as temperaturas de tratamentos térmicos utilizadas. A morfologia se manteve em agulhas para estes materiais com óxidos complementares adicionados. Também foi possível observar, para todos os casos, que o crescimento dos cristais acontece de maneira radial, típico de composições com até 2.0% de P_2O_5 , como foi o caso.

Os valores obtidos dos parâmetros de Avrami, bem como os difratogramas obtidos após as realizações das ATDs, mostram que há uma alteração no comportamento de cristalização dos materiais. O aumento dos valores dos parâmetros conclui que com o aumento da granulometria, principalmente de $63 \mu m < x < 250 \mu m$ para $1 mm < x < 2mm$, onde esses valores são acima de três, em ambos os materiais (S e SA), há uma alteração no processo de cristalização de superficial para volumétrica. Como visto na literatura, o aumento dos valores de n indicam maior facilidade no processo de cristalização, confirmado neste trabalho pelos resultados de difração de raios X após análise térmica, em que se observou melhor definição e maior intensidade dos picos cristalinos com o aumento da granulometria.

Nos materiais a base das duas fontes de sílica, e com adição de óxidos complementares, foi possível notar, ainda que em baixa proporção, a presença da fase metassilicato de lítio, que tende a se decompor em temperaturas superiores a $800^\circ C$. Além desta, a fase Li_3PO_4 , em ainda menor proporção, foi identificada no material DSOX, que pode estar representado pelos picos, quase simultâneos, observados na análise térmica diferencial.

O comportamento mecânico dos materiais sem adição de óxido foi bastante próximo, obtendo valores de até, aproximadamente $530 HV_{1000}$ de dureza Vickers e $1,1 MPam^{1/2}$ de tenacidade à fratura, para ambas as fontes de sílica. Para os materiais com adição de óxidos complementares, houve uma pequena diferença entre os comportamentos mecânicos das fontes de sílica. Utilizando sílica da casca de arroz a tenacidade à fratura e a dureza tiveram valores ligeiramente inferiores do que utilizando sílica comercial, porém com valores bastante próximos. Dureza Vickers de ~ 600 e $570 HV_{1000}$ e tenacidade à fratura por volta de $1,75 MPam^{1/2}$ para DSOX e DSAOX, respectivamente.

Todos os resultados obtidos até o presente momento 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 na produção deste biomaterial, que pode ser utilizado para prótese dentária.

REFERÊNCIAS

1. LIU, P.R. A panorama of dental CAD/CAM restorative systems. **Compendium**. v. 16, p. 507-516, 2005.
2. WITKOWSKI, S. CAD/CAM in dental technology. **Quintessence Dent Technol**. v. 28, p. 169-184, 2005.
3. MORMANN, W.H. The origin of the Cerec method: a personal review of the first 5 years. **Int J Comput Dent**. v. 7(1), p. 11-24, 2004.
4. TINSCHERT, J., NATT, G., HASSEBPFLUG, S., SPIEKERMANN, H. Status of current CAD/CAM technology in dental medicine. **Int J Comput Dent**. v. 7(1), p. 25-45, 2004.
5. CORREIA, A.R.M., SAMPAIO FERNADES, J.C.A., CARDOSO, J.A.P., LEAL DA SILVA, C.F.C., CAD-CAM: A informática a serviço da prótese fixa. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 35(2), p. 183-189, 2006.
6. DURET, F., BLOUIN, J. L., DURET, B. CAD-CAM in dentistry. **J Am Dent Assoc.**, v. 117, p. 715-720, 1988.
7. TINSCHER, J., NAATT, G. HASSENPFLUG, S., SPIEKERMANN, H. Status of current CAD/CAM technology in dental medicine. **Int J Comput Dent**. v. 7(1), p. 25-45, 2004.
8. NAVARRO, J.M.F. **El Vidrio**, 3ª ed. Madrid: artegraf, 2003. 684 p.
9. PAUL, A. **Chemistry of glasses**. Londres, Inglaterra.: Chapman and Hall, 1982.
10. ZARZYCKI, J. Glasses and the Vitreous State. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
11. SCHERER, G.W. Glass Formation and Relaxation. In: SCHERER, G.W. **Mater. Sci. Tech**. Weinheim: Wiley-VCH, 1991. v. 9, p. 119-173.
12. FERNANDES, M.H.F.V. Matérias-Primas e Principais Tipos de Vidros. In: **Introdução à Ciência dos vidros**. Aveiro: Universidade Aberta, 2001.
13. KINGERY, W.D. Bowen H.K. Uhlmann D.R. **Introduction to Ceramics**. 2.ed. New York.: John Wiley & Sons, 1976.
14. VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of the Glassy State. In: VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 2nd Edition. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. p. 17-32.
15. STOCH, L.S. Infrared spectroscopy in the investigation of oxide glasses structure. **J. Mol. Struct.** v. 511-512 p.77-84 1999.

16. ZACHARIASEN, W.H. **J. Am. Chem. Soc.** v. 54, p. 3841, 1932.
17. BOYD, D.C. DANIELSON, P.S. THOMPSON, D.A. Encyclopedia of chemical technology. In: **Kirk and Othmer**, 1994. v. 12, p. 555-627.
18. VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciências dos Materiais**. 12^a reimpressão. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1998.
19. TORRES, F.J. SOLA, E.R. ALARCÓN, J. Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles . **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 2453–2461, 2005.
20. KARAMBERI, A. ORKOPOULOS, K. MOUTSATSOU A. Synthesis of glass-ceramics using glass cullet and vitrified industrial by-products. **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 27, p. 629–636, 2006.
21. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Phase transformation. In: **Introduction to Ceramics**. 2nd Edition. New York: Academic Press, INC, 1975, p. 368-375.
22. PERET, D. CROSIVIER, J. L. STILLE, P. SHIELDS, G. MADER, U. ADVOCAT, T. SCHENK, K. CHARDONNENS, M. Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behavior. **Ap. Geoch.**, v.18, p. 1165-1184, 2003.
23. RABINOVICH, E.M. Cordierite Glass-Ceramics Produced by Sintering, in: Advances in Ceramics, Columbus, **J. Am. Ceram. Soc.**, 1982, v. 4, pp. 327–333.
24. HOLAND, W.; BEALL, G.H. **Glass-Ceramic Technology**. New York: Wiley-Blackwell, Inc, 2002.
25. ROMERO, M. RINCÓN, J.M. RAWLINGS, R.D. BOCCACCINI, A.R. Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics. **Mat. Res. Bull.**, v. 36, p. 383–395, 2001.
26. NAKASHIMA, K. NODA, K. MORI, K. -Temperature-Transformation diagrams for borosilicate glasses and preparation of chemically durable porous glasses, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, p. 1101–1110, 1997.
27. CANTALINI, C. PELINO, M. Characterization of crystal phases, morphology and crystallization processes in lithium aluminosilicate glass-ceramic. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 448–452, 1992.
28. UHLMANN, D.R. A kinetic treatment of glass formation **J. Non-Cryst. Solids**, v. 7, p. 337–348, 1974.
29. WEINBERG, M.C. Nose method of calculating critical cooling rates for glass formation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, p. 2054–2058, 1989.

30. FOKIN, V.M., ZANOTTO, E.D., YURITSYN, N.S., SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 352, p. 2681–2714, 2006.
31. PINAKIDOU, F. KATSIKINI, M. PALOURA, E.C. KAVOURAS, P. KOMNINOU, PH. KARAKOSTAS, TH. ERKO, A. Study of annealing induced devitrification of stabilized industrial waste glasses by means of micro-X-ray fluorescence mapping and absorption fine structure spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 2474–2480, 2005.
32. KAVOURAS, P., et al., et al. Vittrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes. **Waste Manage**, v. 23, p. 361-371, 2003.
33. EROL, M. KUCUKBAYRAK, S. ERSOY-MERICBOYOU, A. OVESOGLU, M. L. Crystallization behavior of glasses produced from fly ash. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 2835-2841, 2001.
34. DA SILVA, A.C. **Vidros e vitrocerâmicos com alta concentração de metais obtidos a partir de resíduos industriais**. 2008. 177f. Tese (Doutorado em ciências na área de tecnologia nuclear - materiais) - IPEN, São Paulo, 2008.
35. RÜSSEL, C. e KENDING, R. A new explanation for the induction period observed during nucleation of lithium disilicate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 328, p. 174-182, 2003.
36. JAMES, P.F., SCOTT, B. e ARMSTRONG, P. Kinetics of crystal nucleation in lithium disilicate glass. A comparison between melts prepared in platinum and silica crucibles and between melts prepared from ordinary and high purity starting materials. **Phys. Chem. Glasses**, v. 19, p. 24, 1978.
37. NEILSON, G.F.; WEINBERG, M.C. A test of classical nucleation theory: crystal nucleation of lithium disilicate glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 34, p. 137-147, 1979.
38. BEALL, G.H.; PINCKNEY, L.R. Nanophase glass-ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 5–16, 1999.
39. HARPER, H.; MCMILAN, P. W. Formation of glass-ceramic microstructures. **Phys. Chem. Glasses**, v. 13(4), p. 97-101, 1972.
40. JAMES, P.F.; IBBAL, Y.; JAIS, U.S.; JORDERY, S.; LEE, W.E. Crystallization of silicate and phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 219, p. 17-29, 1997.
41. HÖLAND, W.; APEL, E.; HOEN VAN'T, Ch.; RHEINBERGER, V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. **J. of Non-Cryst. Solids**, v. 352, p. 4041-4050, 2006.

42. MCMILAN, P. W.; PHILLIPS, S. V.; PARTRIDGE, G. The structure and properties of a lithium zinc silicate glass-ceramic. **J. Mater. Sci.**, v. 1, 269-279, 1966.
43. IQBAL, Y.; LEE, W.E.; HOLLAND, D.; JAMES, P.F. Crystal nucleation in P₂O₅-doped lithium disilicate glasses. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 4399-4411, 1999.
44. ZHENG, X.; WEN, G.; SONG, L.; HUANG, X.X. Effects of P₂O₅ and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. **Acta Mater**, v. 56, p. 549–558, 2008.
45. GOHARIAN, P.; NEMATI, A.; SHABANIAN, M.; AFSHAR, A. Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 356, p. 208–214, 2010.
46. JOHNSON, W. A.; MEHL, R.F. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. **Trans. AIME**, v. 135, p. 416–442, 1939.
47. OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971.
48. AVRAMI M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **J. Chem. Phys.**, v. 7, p. 1103-1113, 1939.
49. KISSINGER, H. J. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Res. Nat. Burton Stand**, v. 57, p. 217, 1956.
50. AUGIS J.A.; BENNETT, J.E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **J. Therm. Anal.**, v. 13, p. 283-292, 1978.
51. MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot. **J. Non-Crystal. Solids**, v. 38 e 39, p. 741-746, 1980.
52. RISBUD, S. Estimation from DTA traces of the activation energy of crystallization of glassy CdGeAs₂. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 56, p. 440-441, 1973.
53. BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **J. Am. Chem. Soc.** v.79, p. 41-46, 1957.
54. SKVÁRA, F.; SATAVA, V. Kinetic data from DTA measurements. **J. Thermal Anal.**, v. 2, p. 325-335, 1970.
55. STOOKEY, S.D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. **Ind and Eng Chem**, v. 51, p. 805-808, 1959.
56. MIGGE, H. Estimation of free energies for Li₈SiO₆ and Li₄SiO₄ and calculation of the phase diagram of the Li-Si-O system. **J. Nucl. Mater.**, v. 151, p. 101-107, 1988.

57. VOGEL, W.; HOYER, J.; BYHAN, H.G. Crystallizing behavior of binary Li-silicate glasses. **Z. Chem.**, v. 3, p. 197-198, 1963.
58. VOGEL, W. Secondary separation processes in glasses. **Z. Chem.**, v. 3, p. 271-272, 1963.
59. VOGEL, W.; BYHA, H.G. Liquation process in binary lithium-silicate glasses. **Z. Chem.**, v. 3, p. 154, 1963.
60. TULYAGANOV, D.U., et al., et al. Synthesis and Properties of Lithium Disilicate glass-ceramic in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$. **Ceram Int**, v.35, p. 3013-3019, 2009.
61. FERNANDES, H.R., et al., et al. Effect of Al_2O_3 and K_2O content on Structure, properties and devitrification of Glasses in the $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.30, p. 2017-2030, 2010.
62. FERNANDES, H.R., et al., et al. Effect of K_2O on Structure-Property Relationships and Phase Transformations in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 32, n. 2, p. 291-298, 2012.
63. APEL, E., et al., et al. Influence of ZrO_2 on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 27, p. 1571–1577, 2007.
64. HÖLAND, W.; SCHWEIGER, M.; FRANK, M.; RHEINBERGER, V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® glass-ceramic. **J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)**, v. 53, p. 297–303, 2000.
65. SCHWEIGER, M.; HÖLAND, W.; FRANK, M.; DRESCHER, H.; RHEINBERGER, V. IPS Empress®2: a pressable high strength glass-ceramic for esthetic all ceramic restoration. **Quint. Dent. Technol.**, v. 22, p. 143–152, 1999.
66. JAMES, P.F. **Nucleation in glass forming systems**—a review. *Advances in ceramics, nucleation and crystallisation in glasses*, v. 4, pp. 14–48, 1982.
67. VOGEL, W.; HÖLAND, W. Development, Structure, Properties and Application of Glass-ceramics for Medicine. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 123, p. 349-353, 1990.
68. WILLIAMS, D. F. **Medical and Dental Materials**. New York: VCH Weinheim, 1992.
69. WEN, G., ZHENG, X. e SONG, L. Effects of P_2O_5 and sintering temperature on microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics. **Acta Mater**, v. 55, p. 3583–3591, 2007.

70. MARTINS, L.M. **Confiabilidade de coroas de dissilicato de lítio com diferentes espessuras sob fadiga**. 2011. 93p. Tese (Doutorado em ciências na área odontológica) - UNESP, Bauru, 2011.
71. KOKUBO, T. Bioceramics and their clinical applications. **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**. v. 9(45), p. 615-620, 2008.
72. KALAPATHY, U., PROCTOR, A. e SHULTZ, J. Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration. **J Chem Technol Biotechnol**, v.75, p. 464-468, 2000.
73. REAL, C., ALCALÁ, M.D. e CRIADO, J.M. Preparation of Silica from Rice Husks. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.79, p. 2012-2016, 1996. .
74. YALÇIN, N. e SEVINC, V. Studies on silica obtained from rice husk. **Ceram. Int.**, v.27, p. 219-224, 2001.
75. FOLETTO, E.L., et al., et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quim. Nova**, v.28, p. 1055-1060, 2005.
76. PRUDÊNCIO L. R. Jr., SANTOS, S., DAFICO, D. A. Cinza da casca de arroz. Coletânea habitare. v. 4, **Utilização de Resíduos na Construção Habitacional**, 2003, 22p.
77. SOUSA, D.A.P. **Condicionamento do gesso proveniente da neutralização do licor de lixiviação da casca de arroz para utilização na construção civil**. 2009. 59f. TCC (Monografia de graduação em Engenharia de Materiais) - EEL-USP, Lorena, 2009.
78. SANTOS, S. **Estudo da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFSC, Florianópolis, 1997.
79. SILVEIRA, A.A. e RUARO, P. A adição de cinza de casca de arroz em concretos: Estudo da influência do tipo de cinza na resistência à compressão e na microestrutura do concreto. **Seminário da disciplina Novos Materiais**. Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
80. MEHTA, P. K. Rice Husk Ash: A Unique Supplementary Cementing Material. **Advances in Concrete Technology**, Ottawa: Canmet, p. 407-431, 1992.
81. DELLA, V.P., KÜHN, I., HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v.24 (6), p. 778-782, 2001.
82. MASON, W. H., 1928: Apparatus for and process of explosion fibrating lignocelluloses material US Patent. Nº 1,656,618.

83. RICHTER, G. A., 1956: Some aspects of prehydrolysis pulping, **Tappi**, v. 39, p. 193 – 210, 1956.
84. WAYMAN, M., 1980. Alcohol from cellulose: the autohydrolysis extraction process. NTIS Document nº Conf. 8010302 US Dept. of Commerce, Springfield, VA.
85. SPRINGER, E. L. Prehydrolysis of hardwoods with dilute sulfuric acid. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** v. 24, p. 614 – 623, 1985.
86. FOGEL, R. **Otimização da Hidrólise Ácida de Bagaço de Cana-de-açúcar e Utilização do Hidrolisado da Produção de Xilitol por *Candida guilliermondii***. 2004. Dissertação de mestrado. Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
87. PINATTI, D.G., SOARES, A.G., ROMÃO, E.L., OLIVEIRA, I., FERREIRA, J.C., ROSENTHAL, R. Refinery makes biomass energy competitive with fossil fuel. **Anais do World Renewable Energy Congress**, 2005, Arberdeen. Anais do WREC, 2005.
88. MAYER, F.D., HOFFMANN, R. e RUPPENTHAL, J.E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. **Anais do XIII SIMPEP**, 2006, São Paulo, Brasil, Anais, p. 1-10.
89. MEHTA, P.K. e MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**, 1º ed. São Paulo, PINI, 1994.
90. WALTER, J. P.; ROSSATO M. V. Destino do resíduo casca de arroz na microrregião de restinga seca - rs: um enfoque à responsabilidade sócio ambiental. **Anais do VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, 2010, Rio de Janeiro, Brasil. Anais, p. 1-23.
91. HOFFMANN, R.; JAHN, S.L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. Aproveitamento da cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte. **Anais do IX Congresso Brasileiro de Energia**. 2002, Rio de Janeiro, Brasil. Anais, p. 1-14.
92. MAYER, F.D.; CASTELLANELI, C.; HOFFMANN, R. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. **Anais do XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, 2007, Paraná, Brasil. Anais, p. 1-10.
93. LAWN, B. R. **Fracture of Brittle Solids**. 2º ed. New York, Cambridge University Press, 1995.
94. MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. 1º ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1982.

95. MASSARDO, S. B. **Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio – fratografia e propriedades mecânicas**. 2011. 118p. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) - UFPR, Curitiba, 2011.
96. MIKOWSKI, A. **Propriedades nanomecânicas e processos de fratura de materiais lamelares**. 2008. Curitiba, 2008. Dissertação (Doutorado em física) - UFPR, Curitiba, 2008.
97. MARSHALL, D.B., LAWN,B.R. Indentation of Brittle Materials. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. **American Society for Testing and Materials**, v. 889, p. 26-46, 1986.
98. LAWN, B. R., FULLER, E. R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 2016-2024, 1975.
99. COOK, R. F., PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 787-817, 1990.
100. ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 533-538, 1981.
101. NIIHARA, K. A fracturemechanics analysis of indentationinduced Palmqvist crack in ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 2 (5), p. 221-223, 1983.
102. ZHANG, T., FENG, Y., YANG, R., JIANG. P. A method to determine fracture toughness using cube-corner Indentation. **Scripta Materialia**, v. 62, p. 199–201, 2010.
103. VON CLAUSBRUCH, S.C., et al., et al. The effect of P2O5 on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the SiO2-Li2O-K2O-ZnO-P2O5 system. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 263 & 264, p. 388-394, 2000.
104. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Inorganic Materials, Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore, 1979.
105. HABIBE, A.F., et al., et al. Effect of bioglass additions on the sintering of Y-TZP bioceramics. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 1959-1964, 2009.
106. ISO DOCUMENT 10993-5. Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods, 1992.
107. ASTM: C 1327-99. Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics, pp. 1-8, 1999.
108. ASTM: C 1421-99. Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, pp. 1-32, 1999.

109. ASTM: C 1327-03. Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics, 2003.
110. QUINN, G.D., BRADT, R.C. On the vickers indentation fracture toughness test. **Journal of American Ceramics Society**, v. 90, p. 673–680, 2007.
111. FETT, T., KOUNGA NJIWA, A.B., RÖDEL, J. Crack opening displacements of Vickers indentation cracks. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 72, p. 647–659, 2005.
112. BRAUN, S. E., **Efeito do Grau de Cristalização nas Propriedades Mecânicas do Dissilicato de Lítio**, 2008. 82p. Dissertação (Mestrado em física) - UFPR, Paraná, 2008.
113. KIM, S.J.; RIM, Y.H.; YANG, Y.S. Kinetics of non-isothermal crystallization process in various sized Li₂B₄O₇ glasses. **Solid State Commun**, v. 131, p. 129-133, 2004.
114. 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, p. 1738-1746, 2008.
115. 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. **J Alloys Compd**, v. 407, p. 163–169, 2006.
116. 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, p. 647-652, 2007.
117. 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, p. 309-323, 1996.
118. AL-HENITI S.H. Kinetic study of non-isothermal crystallization in Fe₇₈Si₉B₁₃ metallic glass. **J Alloys Compd**, v. 484, p. 177-184, 2009.
119. PRATAP, A., LAD, K., MAJMUDAR, T., RAO. P., SAXENA, N. S. Estimation of Gibbs free energy difference in bulk metallic glass forming alloys. **J. Non- Crys. Solids**, v. 345 & 346, p. 178-181, 2004.
120. ARVIND, A., et al., et al. The effect of TiO₂ addition on the crystallization and phase formation in lithium aluminum silicate (LAS) glasses nucleated by P₂O₅. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, p. 2622-2627, 2008.
121. BICALHO, L. A. **Cerâmicas dentárias à base de ZrO₂ aditivadas com biovidro: processamento, caracterização estrutural e mecânica**. 2009. 313f. Tese (Doutorado em

Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

ANEXOS