



**Sandra Cristina de
Almeida Pina**

**Preparação de vidros e vitro-cerâmicos do sistema
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Li}_2\text{O-(K,Na)}_2\text{O-F}$ para
potenciais aplicações em medicina dentária**



**Sandra Cristina de
Almeida Pina**

**Preparação de vidros e vitro-cerâmicos do sistema
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Li}_2\text{O-(K,Na)}_2\text{O-F}$ para
potenciais aplicações em medicina dentária**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado com Agregação, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

O júri

presidente

Prof. Doutor Sushil Kumar Mendiratta
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Doutor José Marat Mendes
Professor Associado Aposentado da Faculdade
de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor José Maria da Fonte Ferreira
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro
(orientador)

Agradecimentos

É com enorme satisfação que deixo um profundo agradecimento ao meu orientador Professor Doutor José Maria da Fonte Ferreira, não só pela colaboração e orientação, mas também, pela atitude e coragem demonstradas.

Pelas ideias francas e detalhadas, constante disponibilidade e amizade, expresso a minha gratidão ao Professor Doutor Dilshat Tulyaganov e ao Doutor Simeon Agathopoulos.

Pela disponibilidade e enorme ajuda nos ensaios de Raman agradeço ao Prof. Michael Karakassides.

A discussão de ideias prestada, a simpatia e amizade do Prof. Doutor Ednan Joanni levam-me a exprimir-lhe um grande obrigado.

Expresso ainda, a minha gratidão ao Eng.º João Miguel da empresa EsmalGlass, pela sua amabilidade e disponibilidade.

Agradeço, aos técnicos do departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro que mais directamente colaboraram neste trabalho: Eng.^a Conceição, Eng.^a Célia, Eng.^o Jorge e, em especial, à Mestre Marta Ferro a quem deixo um grande obrigado pela ajuda e amizade.

Quero deixar um “bem-haja” aos colegas de laboratório, pela ajuda, camaradagem e amizade e pelos bons momentos de convívio. Ao Ventura e ao Avito deixo um especial obrigado por terem intermediado a minha relação com os computadores.

Endereço um especial abraço à Sandra Cachinho, Sandra Ferreira e José Gouveia pelo contínuo apoio, estímulo e amizade.

O enorme carinho, companhia e serenidade levam-me a deixar aquele obrigado ao Pedro.

Finalmente, mas não menos importantes, e porque de alguma forma contribuíram para a minha evolução, endereço ainda um grande obrigado à minha família, em especial aos meus pais e ao Beto.

Obrigado a todos...!

resumo

O presente trabalho teve por finalidade investigar a influência da substituição catiónica em vidros e vitro-cerâmicos à base de Ca-mica e a produção de materiais com propriedades adequadas para aplicações de interesse tecnológico.

Considerou-se como referência a composição $\text{CaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ e investigou-se a influência da substituição (parcial ou completa) de Mg por Li e de Al por B no processo de cristalização e nas propriedades dos vitro-cerâmicos resultantes.

Os materiais produzidos foram caracterizados por recurso a diversas técnicas experimentais, nomeadamente, análises térmicas (ATD e dilatométrica), difracção de raios X, espectroscopia de Raman, microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de energia dispersiva. A densidade e as propriedades mecânicas foram avaliadas pelo método de Arquimedes, microdureza de Vickers e ensaios mecânicos à flexão, respectivamente, enquanto para o estudo da durabilidade química se recorreu à imersão em ácido acético.

Os resultados experimentais mostraram que o vidro de referência só funde adequadamente a cerca de 1550°C , enquanto todos os vidros dele derivados puderam ser facilmente fundidos e vazados a temperaturas baixas ($\approx 1350^\circ\text{C}$).

A cristalização e propriedades dos vitro-cerâmicos obtidos a partir dos vidros base mostraram-se muito sensíveis à substituição dos catiões. O início da cristalização foi deslocado para temperaturas mais baixas na presença de B e de Li. Por outro lado, a substituição completa de Al por B causou um decréscimo da cristalinidade dos vitro-cerâmicos, uma fusão parcial após tratamento térmico a temperaturas acima de 850°C , e tornou os vidros mais propensos a uma cristalização em volume.

Os vidros apresentaram unidades Q^1 , Q^2 , e Q^3 do silício e ligações AlO_4^- na presença de Al, e/ou unidades triangulares BO_2O^- e tetraédricas BO_4^- na presença de B. A presença de Li não causou alterações significativas a nível estrutural, enquanto que a presença de fósforo favoreceu a formação de unidades isoladas de coordenação tetraédrica do tipo PO_4^{4-} .

A composição de referência foi a única em que se formou a mica (xantofilite) após tratamento térmico a 650°C. A substituição, parcial ou completa, de Mg por Li e de Al por B levou à formação de variadas fases, tais como, inossilicatos (piroxenas e anfíbolas), nesossilicatos (humite e forsterite) e, num caso, feldspato de Ca (anortite). Os vitro-cerâmicos com P na sua composição apresentaram fases variadas, tais como, diopsido, borato de Mg, fosfito de B, SiO₂ e CaF₂.

O uso de uma rocha natural à base de Li incorporou inevitavelmente outros metais alcalinos, como K e Na. O vidro contendo todos os cátions (Li, Na, K, Al) mostrou-se mais propenso a uma cristalização homogênea em volume. Os vitro-cerâmicos apresentaram diversas fases cristalinas a diferentes temperaturas (anfíbolas, Ca-mica, forsterite, espinela e KLi-mica. Estes materiais são mais baratos e apresentaram boas propriedades ópticas de brancura, translucidez-opacidade, e propriedades químicas e mecânicas promissoras para diversas aplicações.

abstract

The present work aimed at investigating the influence of cation substitution in glass and glass-ceramics based on Ca-mica and at the production of materials with suitable properties for applications of technological interest.

Considering the composition $\text{CaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$ as reference, the influence of substitution (partial or complete) of Li for Mg and B for Al on crystallization process and on the properties of the resulting glass-ceramics, was investigated.

Several experimental techniques were employed for the characterization of the produced materials, such as thermal analysis (DTA and dilatometry), X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The density and the mechanical properties were measured by the Archimedes method, and Vickers microhardness and flexural strength measurement, respectively, while the study of chemical durability was made by immersion in acetic acid.

The experimental results showed that the reference glass was melted at near 1550°C , while all the other glasses derived from it were easily melted and cast at lower temperatures ($\approx 1350^\circ\text{C}$).

The crystallization and the properties of glass-ceramics crystallized from the base glasses were very sensitive on cations substitutions. Initial the onset of crystallization was shifted to lower temperatures in the presence of B and Li. On the other hand, the complete substitution of B for Al caused significant lowering of crystallinity in the glass-ceramics, partial melting after heat treatment at temperatures higher than 850°C , and the resulting glasses became prone to bulk crystallization.

The glasses showed Q^1 , Q^2 , e Q^3 silicon units and AlO_4^- , in the presence of Al, and/or triangular, BO_2O^- , and tetrahedral units BO_4^- in the presence of B. The presence of Li didn't cause significative modifications in the structure, while the presence of P favoured the formation of isolated tetrahedral coordinated units of type PO_4^{4-} .

The formation of mica (xanthophyllite) only occurred in the case of reference composition after heat treatment at 650°C. Substitution, partial or complete, of Li for Mg and B for Al showed the formation of a variety of phases such as, inosilicates (pyroxenes and amphiboles), nesosilicates (humite and forsterite) and, in a particular case, Ca-feldspar (anortite). The glass-ceramics with P in their composition showed different phases, such as, diopside, Mg-borate, B-phosphite, silica and CaF₂.

The use of a natural rock based on Li inevitably introduced other alkalis metals, such as K and Na. The glasses which contain all the cations (Li, Na, K, Al) were prone to homogenous bulk crystallization. The glass-ceramics showed different crystalline phases at different temperatures (amphiboles, Ca-mica, forsterite, spinel and KLi-mica). These materials are cheaper and exhibited good optical properties of whiteness, translucency-opalescence, and chemical and mechanical properties which are promising for several applications.

A verdadeira medida de um homem não se vê na forma como se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas em como se mantém em tempos de controvérsia e desafio.

Martin Luther King Jr.

1	Introdução	- 1 -
1.1	Objectivos do trabalho	- 4 -
1.2	Estado da arte	- 5 -
1.2.1	Vitro-cerâmicos para restauração dentária	- 5 -
1.2.1.1	Dicor [®]	- 5 -
1.2.2	Características genéricas das micas, anfíbolos e piroxenas	- 7 -
1.2.2.1	Micas	- 7 -
1.2.2.2	Anfíbolos	- 11 -
1.2.2.3	Vitro-cerâmicos de micas e anfíbolos	- 12 -
1.2.2.4	Piroxenas	- 13 -
1.3	Princípios da formação de vitro-cerâmicos	- 14 -
1.3.1	Nucleação	- 14 -
1.3.1.1	Nucleação homogénea	- 14 -
1.3.1.2	Nucleação heterogénea	- 17 -
1.3.2	Crescimento de cristais	- 17 -
2	Preparação e caracterização dos vidros e vitro-cerâmicos do sistema SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-MgO-Li₂O-(K,Na)₂O-F	- 19 -
2.1	Formulação das composições e matérias-primas utilizadas	- 19 -
2.2	Procedimento experimental	- 22 -
2.2.1	Preparação dos vidros e vitro-cerâmicos	- 22 -
2.2.2	Técnicas de caracterização	- 23 -
2.2.2.1	Caracterização térmica	- 23 -
2.2.2.2	Espectroscopia de Raman	- 23 -
2.2.2.3	Caracterização cristalográfica	- 24 -
2.2.2.4	Caracterização física	- 25 -
2.2.2.4.1	Determinação da densidade aparente	- 25 -
2.2.2.4.2	Caracterização microestrutural	- 25 -
2.2.2.5	Caracterização <i>in vitro</i>	- 26 -
2.2.2.6	Caracterização mecânica	- 27 -

2.2.2.7	Caracterização química	- 29 -
2.2.2.8	Determinação da cor	- 29 -
3	<u>Resultados e discussão</u>	- 31 -
3.1	Caracterização térmica	- 31 -
3.1.1	Análise dilatométrica	- 31 -
3.1.2	Análise térmica diferencial	- 33 -
3.2	Espectroscopia de Raman	- 35 -
3.3	Caracterização cristalográfica	- 43 -
3.4	Densidade aparente	- 49 -
3.5	Caracterização microestrutural	- 50 -
3.6	Caracterização <i>in vitro</i>	- 60 -
3.7	Caracterização mecânica	- 62 -
3.7.1	Ensaio de resistência mecânica à flexão	- 62 -
3.7.2	Microdureza Vickers	- 63 -
3.8	Durabilidade química	- 64 -
3.9	Aspecto visual	- 65 -
3.10	Composição IVR	- 67 -
3.10.1	Propriedades da rocha	- 67 -
3.10.2	Vidro e vitro-cerâmico IVR	- 68 -
3.11	Discussão geral	- 74 -
4	<u>Conclusões</u>	- 79 -
5	<u>Sugestões para trabalhos futuros</u>	- 83 -
6	<u>Referências bibliográficas</u>	- 85 -
	<u>Anexos</u>	- 93 -

1 Introdução

O estudo e desenvolvimento de novos materiais vítreos e vitro-cerâmicos para aplicações em reconstituições ortopédicas e dentárias têm vindo a atrair um interesse crescente nas últimas décadas ^{[1][2][3][4][5][6]}. Estes materiais deverão apresentar características adequadas de estabilidade química, biocompatibilidade com os tecidos circundantes, e de aceitação por parte do corpo hospedeiro. A ausência de substâncias que possam causar efeitos tóxicos ou carcinogéneos é um outro requisito essencial. Composições especiais de vidros podem favorecer a bioactividade, isto é, permitirem o estabelecimento de uma boa ligação entre os tecidos e o implante. A estabilidade química, ou seja, a resistência dos materiais relativamente à dissolução, deve ser elevada no caso de materiais para restauração dentária. Estes materiais (cerâmicos ou vitro-cerâmicos) devem possuir ainda boas propriedades estéticas adequadas à função, e durabilidade (resistência mecânica e à abrasão).

Os vitro-cerâmicos usados em restaurações dentárias são normalmente conformados a partir dos vidros fundidos em moldes obtidos por técnicas de cera perdida para a obtenção de carapaças cerâmicas por “investment casting”, as quais são colocadas em equipamentos sofisticados capazes de fundir pequenos cilindros do material e de promover o enchimento dos moldes por centrifugação.

A possibilidade de utilização de equipamentos de conformação comuns, tais como a prensagem isostática de pós dos vidros base, seguida de densificação dos materiais a temperaturas relativamente baixas, poderia constituir uma alternativa interessante, desde que se partisse de um molde de dimensões adequadas que tivesse em conta as retracções durante todo o processo [7].

O desenvolvimento de técnicas de maquinação envolvendo máquinas de controlo numérico comandadas por computadores usando programas de CAD/CAM constitui uma outra alternativa moderna de dar forma aos dentes para serem implantados. Contudo, esta alternativa requer materiais vitro-cerâmicos maquináveis. Por isso, vários estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver materiais com estas características, tendo este sido inspirado na estrutura das micas. As micas naturais apresentam cristais de grandes dimensões e uma clivagem fácil na direcção perpendicular ao eixo *c*. Os vitro-cerâmicos à base de micas sintéticas são formados por cristais de pequenas dimensões e orientados de forma aleatória. Esta microestrutura permite a clivagem preferencial à escala microscópica e em direcções variáveis permitindo que a maquinagem se faça sem a ocorrência de fractura catastrófica dos componentes, e de modo a obter-se uma rugosidade superficial baixa nas peças maquinadas.

Os vitro-cerâmicos usados em aplicações em medicina dentária ou outras, maquináveis ou não, são materiais caros. A sua composição detalhada encontra-se patenteada, sendo produtos de marca registada. Os mais comuns são: “Dicor®”; “IPS Empress®”; “IPS Empress®2”; “IPS d.Sign®”; “ProCAD®”; e “IPS ERIS for E2”. De entre estes, apenas os “Dicor®” são constituídos por fases cristalinas à base de mica. A escassez de informação acerca destes materiais vitro-cerâmicos e o desenvolvimento de microestruturas que possam favorecer as características de maquinabilidade motivaram o presente estudo, o qual foi por isso centrado em composições à base de mica. A Tabela 1.1 apresenta as fórmulas gerais de filossilicatos, nomeadamente, da pirofilite e das micas naturais delas derivadas por substituições isomórficas, bem como de materiais à base de micas sintéticas desenvolvidos em estudos anteriores. A última composição de mica de Ca foi o ponto de partida para a formulação de uma série de composições utilizadas no presente estudo, as quais serão devidamente descritas

na parte experimental (Capítulo 2.1). A mica de Ca é conhecida como um tipo de mica de flúor-flogopite com catiões Ca^{2+} . A preparação de vitro-cerâmicos com mica de Ca é bastante fácil já que é possível o controlo da sua composição ^[8].

Tabela 1.1: Fórmulas gerais de alguns filossilicatos naturais e sintéticos, desenvolvidos em estudos anteriores.

Filossilicatos	Designação	Fórmula geral
	Pirofilite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[9]
Micas naturais	Moscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[8]
	Flogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[8]
	Margarite	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ^[8]
Micas sintéticas	Flúor-flogopite	$\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$ ^[8]
	Mica tetrassilícica	$\text{KMg}_{2,5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ^[9]
	Mica de Ca	$\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$ ^[10]
		$\text{CaMg}_3\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$

Esta dissertação encontra-se repartida em cinco capítulos. O presente capítulo apresenta os objectivos deste trabalho e a revisão bibliográfica de vitro-cerâmicos de mica usados para implantes dentários, bem como algumas características relevantes acerca das micas, anfíbolas e piroxenas e termina com os princípios de formação dos vitro-cerâmicos, nomeadamente a nucleação e crescimento de grão. No capítulo 2 descrevem-se as matérias-primas, o procedimento e caracterização dos vidros e vitro-cerâmicos, bem como, as técnicas experimentais utilizadas. O capítulo 3 apresenta os resultados obtidos e a sua discussão detalhada. No capítulo 4 são enumeradas as conclusões do presente trabalho. Finalmente, termina-se com o capítulo 5 onde se fazem algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.1 Objectivos do trabalho

Como anteriormente referido, neste trabalho usou-se como ponto de partida a composição de mica de Ca com a fórmula $\text{CaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{F}_2$. O objectivo principal foi o de estudar a influência da substituição parcial ou completa, de Mg por Li, e de Al por B, no processo de cristalização e nas propriedades dos vitro-cerâmicos resultantes.

Para além do objectivo puramente científico, este trabalho também se direccionou para a avaliação do potencial destes materiais para aplicações tecnológicas, quer através da avaliação das características físicas e químicas dos materiais obtidos e da sua comparação com as dos materiais existentes no mercado, quer procurando formular uma composição de baixo custo de produção com o uso de uma rocha natural, à base de Li. Tendo-se verificado entretanto que outros metais alcalinos, tais como K e Na, incorporados com a rocha natural à base de Li tinham um efeito importante no comportamento térmico dos vidros, nomeadamente na desvitrificação e na estabilidade das fases cristalinas formadas a diferentes temperaturas, este trabalho estendeu também o seu interesse ao estudo da influência daqueles metais alcalinos na cristalinidade, microestrutura e propriedades dos vitro-cerâmicos.

1.2 Estado da arte

1.2.1 Vitro-cerâmicos para restauração dentária

Os materiais de restauração dentária são usados para fabricar *inlays*, *onlays*, facetas, pontes e coroas (Figura 1.1). Estes materiais não são implantados no osso humano, apenas no dente vivo, por ligação ou cimentação ^[11].



Figura 1.1: Vitro-cerâmicos usados para restauração dentária, nomeadamente, *inlays/onlays*, coroas e facetas ^[11].

O principal objectivo é produzir um novo biomaterial cujas propriedades correspondam às de um dente natural. As propriedades mais importantes são as propriedades mecânicas, compatibilidade bioquímica, a cor, opalescência e translucência e a resistência ao desgaste.

1.2.1.1 Dicor[®]

Este tipo de vitro-cerâmicos têm como fórmula química $K_{1-x}Mg_{2,5+x/2}Si_4O_{10}F_2$ com $x < 0,2$ e pode ser maquinável, devido à presença dos cristais de mica ^{[12][13]}. Com estes materiais é possível o fabrico de formas complexas usando máquinas de controlo numérico comandadas por programas de software do tipo CAD/CAM.

Denry et al. [14] estudaram os materiais Dicor[®] e verificaram que a fase cristalina formada após tratamento térmico a 720°C foi a mica tetrassilícica de flúor. O tipo de fases cristalinas formadas determina as propriedades finais dos materiais. De facto, Adair e Grossman (1984) [15] demonstraram que as propriedades destes materiais poderiam ser aperfeiçoadas através do controlo da cristalização do vidro base.

Na Tabela 1.2 apresentam-se algumas propriedades características dos vitro-cerâmicos Dicor[®].

Tabela 1.2: Propriedades características dos materiais Dicor[®] [11].

Propriedades	Parâmetros	
	Dicor [®] GC*	Dicor [®] MGC**
Densidade (g/cm ³)	2,7	2,8
Módulo de rotura (MPa)	152	138
Resistência à compressão (MPa)	828	-
Módulo de Young (GPa)	70,3	68
Dureza (Knoop) (MPa)	362	-
Coefficiente de dilatação térmica (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	7,2	6,4
Translucência	0,56	0,41
Índice de refração	1,52	1,52
Tamanho de grão (µm)	1	2

*GC – vitro-cerâmico; **MGC – vitro-cerâmico maquinável

Da Tabela 1.2 verifica-se que estes vitro-cerâmicos possuem boas características de translucência e de maquinabilidade, e módulos de rotura com valores superiores aos do esmalte natural do dente (10,3 MPa). A resistência à compressão dos Dicor[®]GC também é superior à das porcelanas dentárias convencionais (172 MPa). Investigações clínicas realizadas com os materiais Dicor[®] mostraram que estes possuem também uma boa resistência ao desgaste.

A qualidade óptica dos materiais Dicor[®], produzida pela translucência controlada, é conferida pelos cristais de mica formados no seio da matriz vítrea, nomeadamente, pela diferença dos índices de refração entre a matriz vítrea e a fase cristalina. A microestrutura do Dicor[®]MGC caracteriza-se pela sua elevada cristalinidade, estimando-se um valor de 70%vol de cristais ^[11].

Os vitro-cerâmicos Dicor[®] aplicam-se em restaurações, nomeadamente, em *inlays*, *onlays*, facetas e em coroas, não sendo recomendados em dentaduras parcialmente fixas ou em pontes dentárias ^[16].

1.2.2 Características genéricas das micas, anfíbolos e piroxenas

Os minerais de mica, tais como moscovite (designada por mica potássica ou mica branca), flogopite (conhecida por mica magnésiana ou mica âmbar), biotite (ou mica ferro-magnésiana) e lepidolite (ou mica potássica) ganharam interesse comercial devido às suas propriedades físicas, com especial destaque para a estabilidade térmica, a transparência e a facilidade de clivagem. A produção de micas sintéticas tem sido estudada extensivamente, em particular os cerâmicos e vitro-cerâmicos de mica de flúor. Apesar dos cerâmicos à base de mica não manterem a flexibilidade inerente às micas naturais, estes combinam excelentes características de maquinabilidade com boas propriedades dieléctricas e estabilidade térmica ^[9].

1.2.2.1 Micas

A designação “micas” aplica-se a um conjunto de minerais aluminossilicatos, mais propriamente filossilicatos, que têm em comum uma estrutura lamelar mas que possuem diferentes propriedades físicas e químicas.

A estrutura das micas é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduíçam uma outra folha octaédrica de alumina e formam a camada estrutural básica. A estrutura é semelhante à das esmectites, excepto em que $\frac{1}{4}$ do silício é substituído por alumínio, sendo a deficiência de carga eléctrica

compensada por átomos de potássio que se posicionam em certos locais entre as camadas estruturais. Outros catiões, para além do potássio, podem estar presentes, tais como: cálcio, magnésio, lítio, sódio e ferro, determinando o tipo de mica ^[8].

A fórmula geral das micas é dada por $X_2Y_{4-6}Z_8O_{20}(OH,F)_4$, onde X se refere a átomos de K, Na ou Ca, de elevado raio iónico, Y representa átomos de Al, Mg ou Fe, de raio iónico intermédio, enquanto Z se refere a Si ou Al, que têm baixo raio iónico. É também comum a ocorrência de elementos minoritários tais como Ca, Mg, Fe e Li, dependendo do tipo de mica ^[8].

As propriedades características que tornam a mica um material de elevado potencial para aplicações específicas são principalmente, a clivagem, baixa condutividade térmica e eléctrica, propriedades dieléctricas atractivas, transparência, brilho e macieza das faces de clivagem.

Os minerais de mica comercialmente mais importantes são aqueles que possuem catiões monovalentes, tais como a moscovite $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$ e a flogopite $K_2Mg_6(Al_2Si_6)O_{20}(OH)_4$. A moscovite é a principal mica usada devido à sua abundância na natureza e superiores propriedades eléctricas face à flogopite. No entanto, esta última exhibe melhor estabilidade térmica a elevadas temperaturas ^{[17][18][19]}.

As principais fases cristalinas dos vitro-cerâmicos que se baseiam em mica são:

- F-flogopite;
- mica tetrassilícica ($KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$), e
- lepidolite ($(K,Na)Li(Mg,Al)AlSi_3O_{10}F_2$).

A Tabela 1.3 apresenta uma breve revisão das fases formadas em diversos tipos de micas.

Tabela 1.3: Estudos anteriores acerca da nucleação e cristalização das micas ^{[9][10]}.**1. Flúor-flogopite e fluor-flogopite de B** ^[20]

Vidros *sellaite* (MgF_2) *norbergite*
 monolíticos \Rightarrow ou *chondrodite* \Rightarrow ($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$) \Rightarrow F-flogopite
 amorfos ($2Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$) + vidro residual

2. Micas alcalino-terrosas com intercamadas de Ca^{2+} e Ba^{2+} ^{[10][21]}

Vidros
 monolíticos \Rightarrow Micas de Ca ou de
 amorfos Ba

3. Mica tetrassilícica ^[14]

Vidros
 monolíticos \Rightarrow Mica tetrassilícica
 amorfos

4. Substituição de Mg por Li na mica tetrassilícica ^[14]

Vidros *taeniolite*
 monolíticos \Rightarrow ($KLiMg_2Si_4O_{10}F_2$)
 amorfos + enstatite ($MgSiO_3$)

5. Substituição de Mg por Li em flúor-flogopite ^{[21][22]}

Vidros em pó \Rightarrow *sellaite* \Rightarrow F-flogopite
 amorfos (MgF_2) + silicato de Li Al ($LiAlSi_2O_6$)
 e/ou mullite

Vidros F-flogopite
 + silicato de LiAl
 monolíticos \Rightarrow ($LiAlSi_2O_6$)
 amorfos + espinela
 ($MgAl_2O_4$)

6. Substituição de K por Ba e Mg por Li em flúor-flogopite ^{[21][22]}

Vidros em pó \Rightarrow Mica de Ba ($BaMg_3Al_2Si_2O_{10}F_2$)
 amorfos + *mullite*
 + silicato LiAl ($LiAlSi_2O_6$)
 e/ou aluminossilicato de Ba
 ($Ba_2Al_2Si_2O_8$)

Vidros Mica de Ba ($BaMg_3Al_2Si_2O_{10}F_2$)
 monolíticos \Rightarrow + espinela
 amorfos + *cordierite*

Um outro vitro-cerâmico de mica bem conhecido é o Macor[®], com fórmula química $K_{1-x}Mg_3Al_{1-x}Si_{3+x}O_{10}F_2$ [11]. O vidro base separa-se em duas fases líquidas, sendo uma matriz enriquecida em MgO e Al_2O_3 e outra em SiO_2 e F. O processo de cristalização da mica (F-flogopite) depende da composição inicial do vidro [10][23], tendo sido detectadas as fases de *sellaite* (MgF_2), *chondrodite* ($Mg_4(SiO_4)_2.MgF_2$) e *norbergite* ($Mg_2SiO_4.MgF_2$) a temperaturas acima do ponto de recozimento. A Figura 1.2 apresenta um desenho esquemático da cadeia de F-flogopite onde se podem observar os diferentes tipos de camadas estruturais onde se pretende proceder às várias substituições isomórficas.

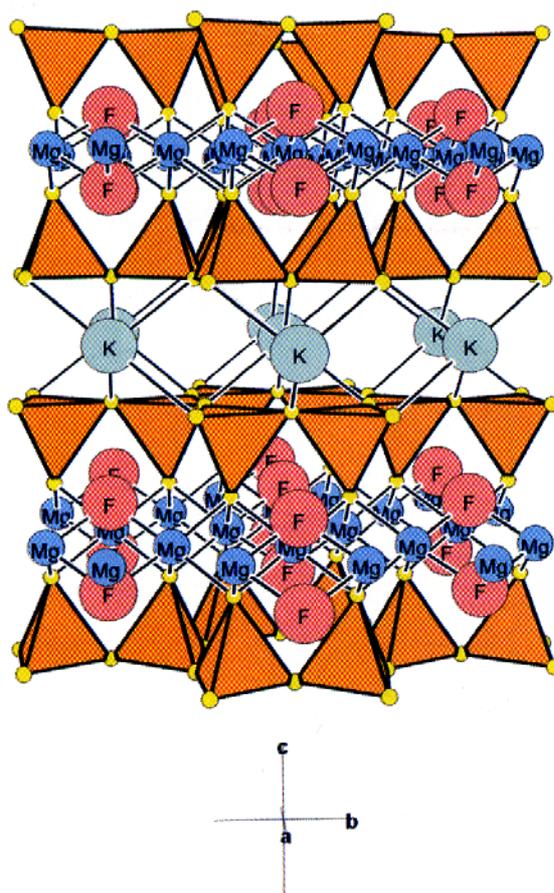


Figura 1.2: Cadeia de silicato de F-flogopite (grupo das micas) [11].

1.2.2.2 Anfíbulas

As anfíbulas compreendem uma família de minerais de silicatos que ocorrem na natureza como fibras ou massas fibrosas [17][24][25].

As características mais desejáveis dos vitro-cerâmicos que se baseiam em cristais de anfíbulas de flúor é a elevada resistência à fractura (>200 MPa) e tenacidade à fractura acima dos 3 MPa.m^{1/2} [26].

A fórmula estrutural geral das anfíbulas pode ser dada por $W_{0-1}X_5Y_5Z_4O_{11}F_2$, onde a coordenação dos cátions é 12 para W, 8 para X, 6 para Y e 4 para Z. As posições de W são ocupadas com iões cujo raio esteja entre 0.7-1.3 Å, tais como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Li⁺. X é ocupado por iões com raios 0.7-1.1 Å, como Na⁺, Li⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ e Mn²⁺. Y pode ter nas suas posições Al³⁺, Mg²⁺, Li⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ e Ti⁴⁺, iões com raios 0.5-0.9 Å, enquanto Z poderá ser ocupado por iões Si⁴⁺ ou Al³⁺.

A Figura 1.3 ilustra a cadeia de silicato num grupo de anfíbulas – KF-richterite.

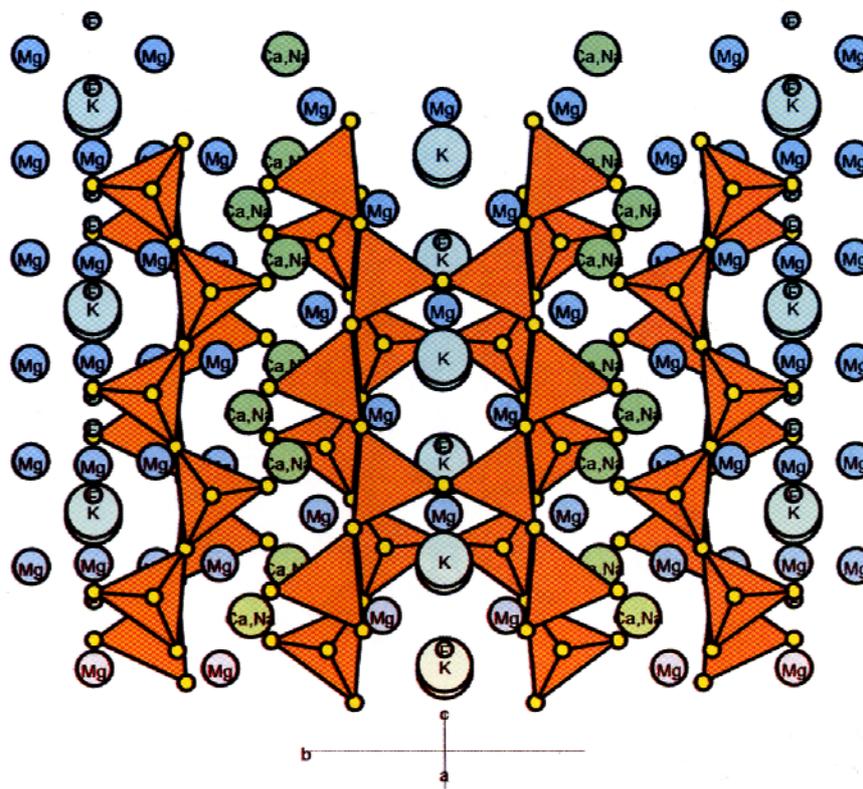


Figura 1.3: Cadeia de silicato de *richterite-KF* (grupo das anfíbulas) [11].

1.2.2.3 Vitro-cerâmicos de micas e anfíbolas

Existe ainda pouca literatura sobre o comportamento de vitro-cerâmicos que contenham simultaneamente micas e anfíbolas formadas a temperaturas elevadas, embora tenha sido divulgada bastante informação acerca da *KF-richterite* ($\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$)^[17]. Nestes vitro-cerâmicos, os primeiros estágios da nucleação são controlados por uma separação de fases líquidas. A composição de uma ou duas fases é próxima à da mica tetrassilícica de F, a qual cristaliza facilmente a cerca de 600°C, seguida da precipitação do diopsido, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, aproximadamente a 700°C. A mica e o diopsido reagem com o vidro residual a temperaturas acima dos 850°C resultando num conjunto estável de cristobalite e *KF-richterite*. A microestrutura final dos vitro-cerâmicos, obtidos a 900°C, consistiu em 50% de cristais de anfíbola dispersos numa matriz de cristobalite (20%), 10% de mica e 20% de vidro residual^[24].

A influência da substituição de cátions na cristalização do vidro de *KF-richterite* já foi estudada anteriormente^[25]. A substituição de Na por Li deu origem à formação de piroxena, mica de Li e F, e de cristobalite, não tendo havido lugar à formação de anfíbolas. Este conjunto de fases cristalinas exibiu uma boa estabilidade térmica após 30 h de tratamento térmico a 1100°C. A substituição de K por Na originou a formação de piroxena (diopsido) e mica (F-flogopite). Os tratamentos térmicos a elevadas temperaturas resultaram em materiais vitro-cerâmicos com elevada estabilidade térmica, sem a formação de anfíbolas de F. Por outro lado, a substituição de Na por Ca resultou na formação de diopsido, enstatite, flúor-flogopite e cristobalite. A 1050°C desenvolveu-se a fase de F-tremolite pertencente ao grupo das anfíbolas, enquanto a 1100°C ocorreu dissociação novamente para piroxena e F-flogopite.

1.2.2.4 Piroxenas

As piroxenas consistem num grupo de minerais de composições variadas que cristalizam rapidamente ^{[27][28]}. A fórmula estrutural geral das piroxenas é dada por $W_{1-p}(X,Y)_{1+p}Z_2O_6$, onde p corresponde ao número de iões. W pode ser ocupado por Ca e Na, X pode ser Mg, Fe^{2+} , Mn, Zn, Li, as posições para Y podem ser ocupadas por Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr, Ti e as posições Z podem ter os elementos Si, Al e Fe^{3+} . Os limites das substituições isomórficas, existentes na estrutura das piroxenas, dependem principalmente de dois factores: (a) da composição do cristal de piroxena hospedeiro; e (b) das condições de cristalização, nomeadamente do processo de formação das fases cristalinas.

A Figura 1.4 apresenta a cadeia do diopsido que pertence ao grupo das piroxenas.

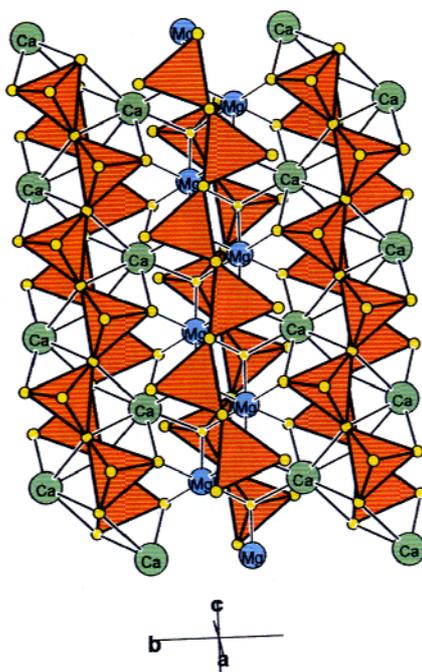


Figura 1.4: Cadeia de silicato do diopsido (grupo das piroxenas)^[11]

1.3 Princípios da formação de vitro-cerâmicos

Os vitro-cerâmicos formam-se por cristalização controlada de um vidro base e são compostos por uma ou mais fases cristalinas, podendo ainda, conter uma fase vítrea residual.

O desenvolvimento de cristais no vidro base divide-se em duas etapas: formação de núcleos, e o seu crescimento para cristais macroscópicos. Estas duas etapas são denominadas de nucleação e crescimento cristalino, respectivamente. O controlo de ambos os processos é importante para a obtenção da microestrutura desejada, permitindo que a cristalização se desenvolva de forma controlada.

1.3.1 Nucleação

A nucleação pode ser de dois tipos distintos: (a) os núcleos surgem a partir dos próprios constituintes do fundido com a mesma composição química da fase cristalina (nucleação homogénea); (b) os núcleos formam-se sobre partículas já existentes de composição diferente da do fundido devido a impurezas, ou sobre interfaces correspondentes às superfícies delimitantes do fundido (nucleação heterogénea) ^[29].

1.3.1.1 Nucleação homogénea

A formação de embriões num fundido, abaixo da temperatura *liquidus*, requer a produção de uma acumulação local de componentes e o seu agrupamento de acordo com o princípio de ordenação correspondente a um determinado agrupamento cristalino. Ao formar-se a fase cristalina dá-se uma variação da energia livre do sistema, ΔG , que se define por um termo negativo que corresponde à energia de cristalização por unidade de volume, e outro positivo

que representa o trabalho necessário para a criação de uma nova superfície. Supondo que os núcleos são esféricos com raio r , a variação da energia livre é dada pela equação 1.1:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.1)$$

onde σ representa a energia por unidade de área interfacial, ΔG_v é a variação da energia livre referente à alteração da composição e/ou estrutura entre o núcleo e a matriz por unidade de volume.

A nucleação ocorre, ou não, dependendo da predominância do 1º ou 2º termo da equação 1.1. Quando se forma uma fase cristalina produz-se uma diminuição da energia livre que favorece a estabilidade do embrião, mas se a razão área/volume for elevada, predominará o 2º termo. Então, como o balanço é positivo, a energia livre total do sistema aumenta, não havendo formação de novos núcleos e os embriões acabam por dissolverem-se. Contudo, se os embriões atingirem um raio tal que predomine o 1º termo da equação 1.1, haverá a formação de núcleos, conduzindo a uma diminuição da energia livre total e, em consequência, a um sistema estável.

O raio crítico dos núcleos é aquele que corresponde à variação máxima da energia livre e obtém-se derivando ΔG em função de r e igualando a zero, vindo:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (1.2)$$

Substituindo este valor na equação 1.1, obtém-se a energia necessária para que ocorra a formação de núcleos:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (1.3)$$

A Figura 1.5 ilustra a variação da energia livre de nucleação em função do tamanho dos núcleos.

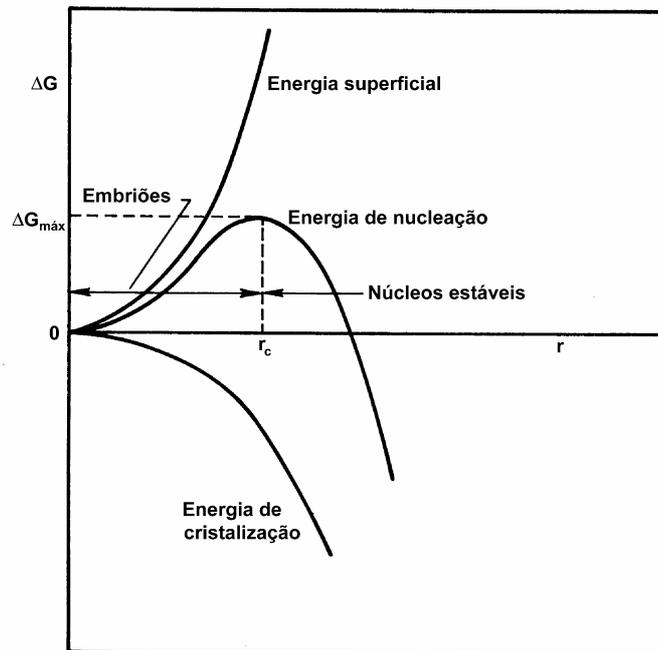


Figura 1.5: Variação da energia livre de nucleação em função do tamanho dos núcleos ^[29].

O processo de nucleação não é somente um processo termodinâmico, mas também cinético. A velocidade de nucleação v_N (número de núcleos formados por unidade de volume e tempo) depende de certos constituintes difusionais:

$$v_N = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\max} + E_D}{KT}\right) \quad (1.4)$$

onde A é um factor que indica a probabilidade num dado ponto de se encontrarem átomos (moléculas) suficientes para a constituição de núcleos; K é a constante de Boltzman; T é a temperatura e E_D é a energia de difusão molecular através da interface.

A nucleação ocorre quando se ultrapassam as barreiras energéticas, termodinâmica e cinética, ΔG_{\max} e E_D , respectivamente.

A velocidade de nucleação é condicionada por dois factores: (i) o aumento da temperatura leva a um aumento da variação máxima de energia livre para

formação de núcleos, diminuindo a taxa de nucleação e (ii) a baixas temperaturas, o processo de transporte por difusão é muito lento (Figura 1.5).

1.3.1.2 Nucleação heterogénea

A presença de superfícies, devidas a impurezas, reduz o trabalho de formação de núcleos e, portanto, a variação da energia livre do processo de nucleação homogénea. A influência da fase heterogénea é determinada pelo ângulo de contacto θ definido pela razão entre as tensões superficiais das diferentes fases:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{IF} - \sigma_{IC}}{\sigma_{CF}} \quad (1.5)$$

onde σ_{IF} é a tensão superficial entre a impureza e o fundido, σ_{IC} é a tensão superficial entre a impureza e a fase cristalina primária e σ_{CF} é a tensão superficial entre a fase cristalina primária e o fundido.

A variação máxima da energia livre para a nucleação heterogénea pode expressar-se em função da requerida para o processo homogéneo:

$$(\Delta G_{\max})_{het} = \Delta G_{\max} \cdot f(\theta) \quad (1.6)$$

$$\text{sendo, } f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

1.3.2 Crescimento de cristais

O processo de nucleação e a etapa posterior de crescimento de cristais são aspectos importantes na realização de uma boa cristalização.

Os núcleos de tamanho crítico formam-se por sucessivas deposições de material sobre os núcleos pré-existentes até atingirem os cristais propriamente ditos.

A velocidade de crescimento dos cristais apresenta um comportamento semelhante ao da velocidade de nucleação (Figura 1.6). A temperaturas elevadas, e devido a dificuldades em dissipar a energia libertada pela cristalização, aumenta a dificuldade de formação de novas fases. A temperaturas mais baixas há um contínuo e rápido aumento da viscosidade que dificulta a difusão dos elementos constituintes dos cristais, podendo bloquear todo o processo. O número de constituintes depositados por unidade de tempo e de superfície – velocidade de crescimento de cristais v_c – é dada por:

$$v_c = aA \left(\exp \frac{-E_D}{RT} \right) \left(1 - \exp \frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad (1.7)$$

sendo a o factor de crescimento linear do cristal, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura na interface líquido/sólido.

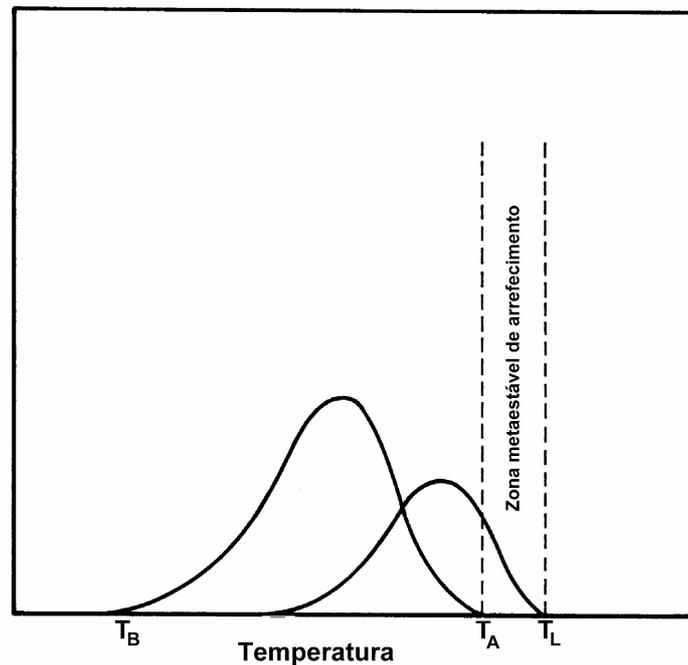


Figura 1.6: Variação das velocidades de nucleação e crescimento de cristais em função da temperatura do fundido ^[29].

2 Preparação e caracterização dos vidros e vitro-cerâmicos do sistema SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-MgO-Li₂O-(K,Na)₂O-F

2.1 Formulação das composições e matérias-primas utilizadas

Com base nos objectivos anteriormente enunciados, decidiu partir-se da seguinte fórmula geral: $\text{CaMg}_{2+x/2}\text{Li}_{2-x}\text{Si}_2\text{Al}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_{10}\text{F}_2$ para formular seis composições, denominadas de I a VI (Tabela 2.1). A composição I corresponde à composição base de mica de Ca, sobre a qual se procedeu a diversas substituições isomórficas de modo a obter as composições seguintes. Assim, as composições II e III derivaram da substituição parcial de Al por B, enquanto na composição IV se procedeu a substituições parciais de Al por B, e de Mg por Li. A composição V resultou da substituição total de Al por B e da substituição parcial de Mg por Li. Na composição VI procedeu-se apenas à substituição total de Al por B. As formulações V e VI foram desenhadas com o objectivo de avaliar se a partir da composição base seria possível preparar vidros bioactivos procedendo à substituição total do Al que, como se sabe ^[30] tem um efeito deletério na

bioactividade. A Tabela 2.1 mostra ainda outras duas composições derivadas da V (VP5) e da VI (VIP5) através da adição de 5% de P_2O_5 a cada uma das composições de partida, formuladas com o mesmo objectivo.

Como será discutido no Capítulo 3.7, a composição IV com substituições parciais de Al por B e de Mg por Li, foi a que apresentou propriedades mecânicas mais promissoras, tendo por isso sido seleccionada como ponto de partida para derivar outra composição (IVR), na qual o Li foi introduzido através de uma rocha natural à base de, aproximadamente, 30% de espodumena, 30% de feldspato de KNa, 12% de moscovite e 29% de quartzo. Consequentemente, esta composição incorpora outros óxidos não considerados nas composições anteriores, cujo efeito nas propriedades finais dos vidros e vitro-cerâmicos se pretendeu também avaliar. A secção 3.10 trata especificamente desta composição IVR.

Tabela 2.1: Fórmulas químicas dos vidros estudados

Composições	X	Y	Ca Mg _{2+x/2} Li _{2-x} Si ₂ Al _{2-y} B _Y O ₁₀ F ₂
I	2	0	CaMg ₃ Si ₂ Al ₂ O ₁₀ F ₂
II	2	1	CaMg ₃ Si ₂ AlBO ₁₀ F ₂
III	2	1,5	CaMg ₃ Si ₂ Al _{0,5} B _{1,5} O ₁₀ F ₂
IV	1,74	1,45	CaMg _{2,87} Li _{0,26} Si ₂ Al _{0,55} B _{1,45} O ₁₀ F ₂
V	1,74	2	CaMg _{2,87} Li _{0,26} Si ₂ B ₂ O ₁₀ F ₂
VP5	-	-	0,95(CaMg _{2,87} Li _{0,26} Si ₂ B ₂ O ₁₀ F ₂) + 0,05(P ₂ O ₅)
VI	2	2	CaMg ₃ Si ₂ B ₂ O ₁₀ F ₂
VIP5	-	-	0,95(CaMg ₃ Si ₂ B ₂ O ₁₀ F ₂) + 0,05(P ₂ O ₅)

A Tabela 2.2 apresenta as composições químicas (em óxidos), dos vidros estudados e os teores das diferentes matérias-primas usadas na sua formulação. A Tabela 2.3 apresenta a composição química (em óxidos) da rocha de Li incorporada na composição do vidro IVR.

Tabela 2.2: Composições químicas dos vidros estudados e teores das diferentes matérias-primas usadas na sua formulação.

Composição nominal (% peso)	I	II	III	IV	IVR	V	VP5	VI	VIP5
Composição química									
MgO	28,71	29,86	30,46	28,93	28,14	29,68	28,37	31,10	29,55
Li ₂ O	-	-	-	0,99	0,97	1,00	0,95	-	-
SiO ₂	28,54	29,67	30,29	30,34	29,82	31,02	29,47	30,91	29,36
Al ₂ O ₃	24,21	12,59	6,42	7,09	6,94	-	-	-	-
B ₂ O ₃	-	8,6	13,16	12,83	12,38	17,97	17,07	17,91	17,01
CaF ₂	18,54	19,28	19,67	19,72	19,08	20,15	19,14	20,08	19,08
P ₂ O ₅	-	-	-		0,09	-	5	-	5
Fe ₂ O ₃					0,09				
CaO					0,04				
MnO + TiO ₂					0,03				
Na ₂ O					0,46				
K ₂ O					1,96				
Matérias-primas									
Rocha de Li					27,19				
4MgCO ₃ Mg(OH).5H ₂ O					45,32				
MgCO ₃	45,72	44,85	44,41	42,43	-	42,20	39,9	44,00	41,61
Li ₂ CO ₃	-		-	1,71	-	1,67	1,58	-	-
SiO ₂	21,73	21,30	21,11	21,20	-	20,96	19,81	20,91	19,76
Al ₂ O ₃	18,43	9,04	4,47	4,95	-	-	-	-	-
H ₃ BO ₃	-	10,96	16,29	15,92	14,72	21,56	20,39	21,51	20,33
CaF ₂	14,11	13,84	13,72	13,78	12,77	13,61	12,87	13,58	12,84
NH ₄ H ₂ PO ₄	-	-	-	-	-	-	5,45	-	5,45

Tabela 2.3: Composição química da rocha de Li.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	P ₂ O ₅
Composição nominal (% peso)	72,76	16,88	0,23	0,10	0,09	1,15	4,73	0,04	2,36	0,24

2.2 Procedimento experimental

2.2.1 Preparação dos vidros e vitro-cerâmicos

A preparação dos vidros e vitro-cerâmicos seguiu a metodologia esquematizada no fluxograma da Figura 2.1. As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas com base nos resultados de dilatometria, nomeadamente, nos valores das temperaturas de transformação e de amolecimento para cada vidro.

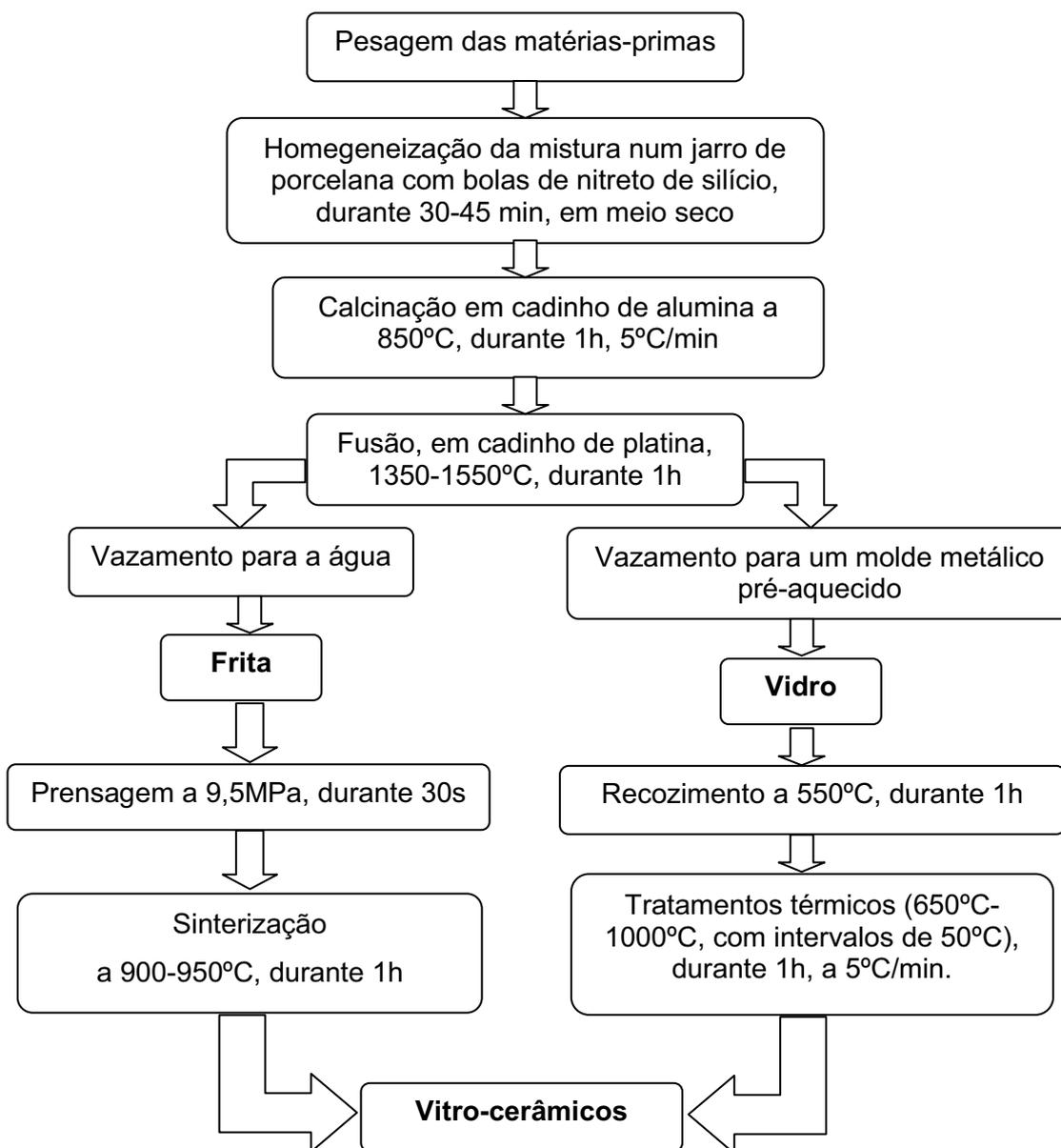


Figura 2.1: Fluxograma da preparação dos vidros e vitro-cerâmicos

2.2.2 Técnicas de caracterização

2.2.2.1 Caracterização térmica

O comportamento térmico dos vidros foi investigado por recurso a técnicas de análise térmica diferencial (ATD) e análise dilatométrica, tendo estas permitido a determinação de parâmetros tais como a temperatura de transição vítrea, T_g, a temperatura de amolecimento, T_a, o coeficiente de dilatação térmica, bem como detectar os efeitos térmicos relativos à nucleação/cristalização das fases cristalinas.

Os ensaios de dilatometria foram realizados num dilatómetro *Linseis L75*, usando provetes de amostras monolíticas com dimensões aproximadas de 10x5x3 mm³. Os testes em cada vidro foram conduzidos até à respectiva temperatura de amolecimento, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O coeficiente de dilatação térmica foi calculado pelo declive das curvas de dilatometria no intervalo de temperaturas entre 100°C e 400°C.

As análises de ATD foram realizadas em atmosfera de ar e conduzidas até aos 900°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, usando um equipamento *Setaram Labsys DTA.TG/DSC*, e uma quantidade de ≈50 mg de frita moída de cada um dos vidros estudados.

2.2.2.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é um método usado para determinar a qualidade, estrutura e orientação cristalina. Esta técnica é particularmente vantajosa na detecção de vibrações de baixa frequência, campo em que a técnica do infravermelho tem grandes limitações^{[31][32]}.

Embora os espectros de Raman estejam relacionados com os espectros de absorção no infravermelho, o mecanismo da sua produção é totalmente diferente, o que permite uma informação complementar. As vibrações activas no Raman podem ser inactivas no infravermelho, e vice-versa. Um dos aspectos exclusivos da difracção de Raman reside no facto de cada risca ter uma polarização característica, dado que possui um elemento adicional, relacionado com a estrutura molecular do composto.

Denomina-se *efeito de Raman* quando um feixe de luz monocromática é difractado pelas moléculas ou agrupamento de átomos de um composto e se verifica que uma pequena parte da luz difractada tem uma frequência que difere da radiação incidente.

Esta caracterização realizou-se em pequenas amostras monolíticas num espectrómetro *Renishaw 1000* existente no Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade Ioannina, Grécia, com um laser de 532 nm, a 60 mW.

2.2.2.3 Caracterização cristalográfica

A identificação das fases cristalinas formadas durante o tratamento térmico foi feita por recurso à difracção de raios X, usando para o efeito um difractómetro *Rigaku Geigerflex D/Max-SérieC*, equipado com ampola de Cobre (radiação $K\alpha$ do Cu = 1.5405 Å, monocromatizada com filtro de Ni). Os ensaios foram realizados a amostras monolíticas numa gama de ângulos 2θ entre 10° e 60° , com uma velocidade de goniómetro de 0,5 $^\circ/\text{min}$.

2.2.2.4 Caracterização física

2.2.2.4.1 Determinação da densidade aparente

A medição da densidade aparente dos vidros e vitro-cerâmicos foi feita com base no princípio de Arquimedes por imersão em etilenoglicol. Para o efeito, as amostras foram pesadas imediatamente após a sua retirada do excicador, m_{ar} , e na condição de imersas no líquido, m_{etil} . A densidade foi então calculada a partir dos valores das massas assim medidos, e da densidade do etilenoglicol ($\rho_{etil} = 1,1135 \text{ g/cm}^3$) de acordo com a equação 2.1:

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{etil}} \times \rho_{etil} \quad (2.1)$$

2.2.2.4.2 Caracterização microestrutural

A microestrutura dos vidros e vitro-cerâmicos foi estudada por microscopia electrónica de varrimento (MEV), usando um microscópio *Hitachi S4100* (Tóquio, Japão), que tem um sistema de emissão de campo com filamento de tungsténio com potencial de aceleração de 25 kV, e resolução máxima de 15 Å. Este possui acoplado um detector de raios-X para análise química qualitativa e semi-quantitativa de elementos *Rontec EDS System*.

A maior parte das análises foi feita através da observação de superfícies de fractura atacadas com uma solução de HF a 2% durante 10s. As amostras foram recobertas com carbono de forma a se tornarem condutoras, evitando assim os efeitos de carga.

Foram também observadas algumas superfícies polidas, mas este tipo de preparação, além de ser bastante moroso, não proporcionou imagens capazes de permitirem uma boa interpretação morfológica, pelo que apenas as micrografias das superfícies de fractura serão apresentadas no Capítulo 3.4.

2.2.2.5 Caracterização *in vitro*

A caracterização *in vitro* foi executada através da incorporação dos vidros monolíticos em uma solução sintética SBF, de composição semelhante ao plasma humano (Tabela 2.4), preparada com os reagentes apresentados na Tabela 2.5, tamponizada com uma solução tris-hidroximetilaminometano, 50 mM, e uma solução de HCl, 45 mM. O Tris é um tampão frequentemente utilizado em estudos *in vitro* que pode acelerar a dissolução dos vidros através da formação de um complexo solúvel de cálcio [33].

Os recipientes foram mantidos durante 28 dias numa estufa à temperatura de 37°C.

Tabela 2.4: Concentrações iônicas do plasma humano e da solução sintética (SBF) [34].

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma	142,0	5,0	2,5	1,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF	142,0	5,0	2,5	1,5	147,8	4,2	1,0	0,5

Tabela 2.5: Ordem, reagentes e quantidades necessárias para a preparação de 1 litro de solução SBF.

Ordem	Reagentes	Para 1 l de solução
1	NaCl	7,996g
2	NaHCO ₃	0,35g
3	KCl	0,224g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305g
6	HCl - 1N	40 ml
7	CaCl ₂ .6 H ₂ O	0,548
8	Na ₂ SO ₄	0,071g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	6,057g

Finalizados os ensaios, as amostras foram analisadas por microscopia electrónica de varrimento.

2.2.2.6 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica incluiu ensaios de resistência mecânica à flexão e de microdureza de Vickers.

Os ensaios de resistência mecânica à flexão permitiram o cálculo da carga a partir da qual ocorre a fractura catastrófica dos provetes. Para tal empregou-se um sistema de quatro apoios, sendo dois para aplicação da carga e outros dois de apoio das amostras, de acordo com o esquema apresentado na Figura 2.2. A diferença de distâncias entre apoios (l_a-l_c) foi igual a 31 mm.

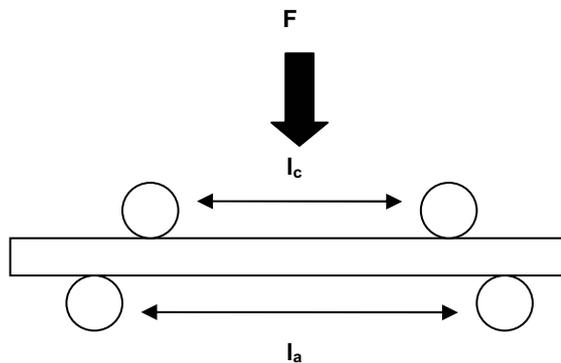


Figura 2.2: Dispositivo para determinação do módulo de rotura em flexão ^[29].

Para o efeito, utilizou-se uma máquina de ensaios universal *Shimadzu* – *Autograph, AG-A, AG-25TA* (Japão), com a capacidade máxima de 250 kN e velocidade uniforme de 0,5 mm/min, munida de uma célula de carga de 200 kN. Os provetes para os ensaios de resistência mecânica à flexão (lotes de cerca de 18-20 provetes por composição) foram preparados por prensagem a seco, (com uma pressão de 9,5 MPa, durante 30 s) a partir das fritas moídas, com dimensões aproximadas em verde de $50 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$, tendo sido sinterizados durante 1 h, ao ar, a uma das seguintes temperaturas: 900°C ou 950°C, dependendo da

composição. Este tipo de preparação foi seleccionado por ser o menos moroso, quando comparado com o corte de provetes a partir do vidro monolítico. O valor do módulo de rotura σ_{rot} foi calculado de acordo com a expressão:

$$\sigma_{rot} = \frac{3 \times (l_a - l_c) \times F}{2 \times e \times h^2} \quad (2.2)$$

Onde F é a carga máxima, l_a é a distância entre os pontos onde foram apoiados os provetes, l_c a distância entre os pontos nos quais se aplica a carga, a espessura e a altura dos provetes são, respectivamente e e h .

A dureza é uma medida da resistência de um material à deformação plástica. A dureza foi medida forçando um indentador de diamante, de forma piramidal, a penetrar perpendicularmente à superfície da amostra. A Figura 2.3 ilustra a geometria da impressão no ensaio de Vickers, onde P é a carga aplicada e d as diagonais.

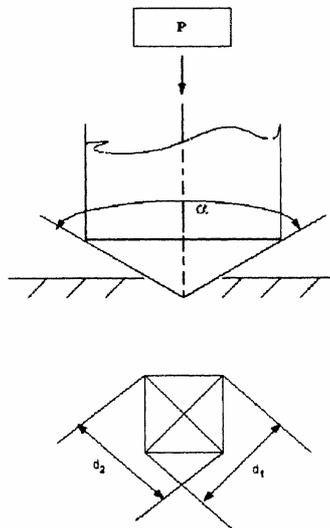


Figura 2.3: Penetrador de diamante ^[35].

Os ensaios de dureza processaram-se em amostras monolíticas em um microdurómetro Shimadzu munida de uma carga de 200 N, durante 15s, em 12 indentações. Os comprimentos das diagonais foram registados por um

equipamento auxiliar *Quantimed 500* e daí determinado o valor médio da microdureza pela equação:

$$H_v = 1854,4 \times \frac{P}{d^2} \quad (2.3)$$

2.2.2.7 Caracterização química

Os ensaios de durabilidade química foram realizados aos vitro-cerâmicos de acordo com a norma standard ISO Dental 1995 [11].

Os testes efectuaram-se em amostras monolíticas de dimensões aproximadas 16x12x5 mm³, imersas durante 16h em 4% de ácido acético a 80°C, sendo registadas as massas, antes e após imersão. Os valores da durabilidade, para cada vitro-cerâmico, foram obtidos pela razão entre a diferença de massa e a área inicial das amostras.

2.2.2.8 Determinação da cor

A cor dos vidros e vitro-cerâmicos monolíticos foi obtida usando um colorímetro da Minolta CR300, cortesia da empresa EsmalGlass, que se baseia no método Lab, cujo fundamento se encontra relatado no anexo A.1.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização térmica

3.1.1 Análise dilatométrica

Na Figura 3.1 apresentam-se os comportamentos dilatométricos, incluindo as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_a) dos vidros estudados.

Os coeficientes de dilatação térmica dos vidros foram determinados a partir dos ensaios de dilatometria. Os valores dos coeficientes de dilatação térmica (α), T_g e T_a apresentam-se na Tabela 3.1.

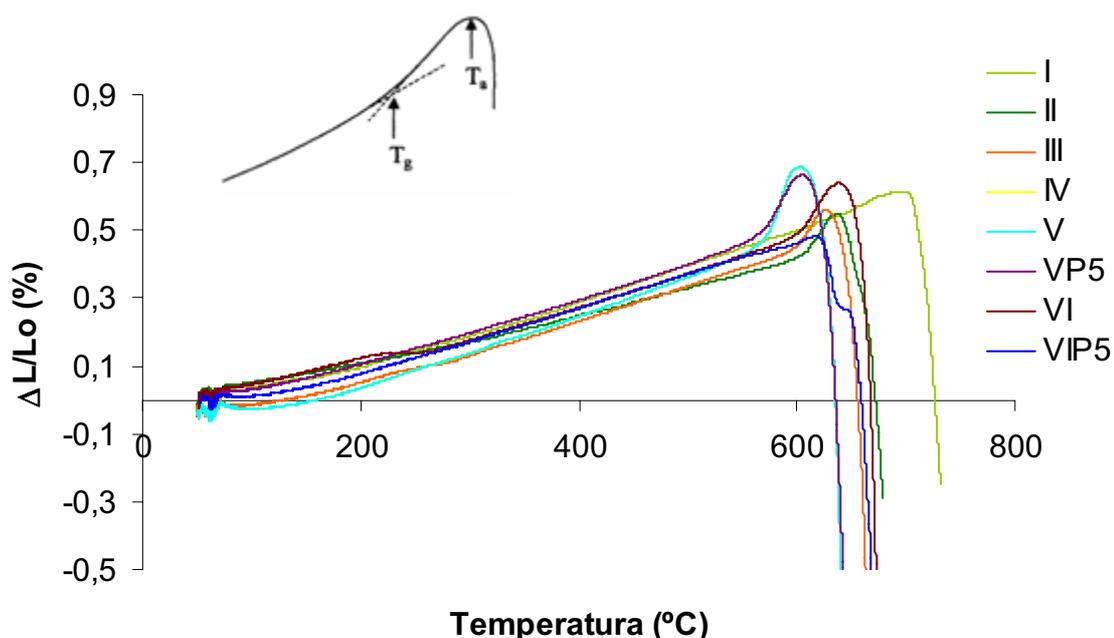


Figura 3.1: Curvas dilatométricas dos vidros I, II, III, IV, V, VP5, VI e VIP5.

Observa-se pelo gráfico que os vidros apresentam um comportamento dilatométrico semelhante entre si, à exceção da composição I.

Tabela 3.1: Coeficientes de dilatação térmica, Tg e Ta dos vidros.

Vidros	α ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (100°C-400°C)	Tg (°C)	Ta (°C)
I	8,29	642	704
II	8,21	608	642
III	8,46	600	632
IV	9,65	570	608
V	9,08	573	607
VP5	8,74	574	608
VI	8,51	603	642
VIP5	8,61	604	622

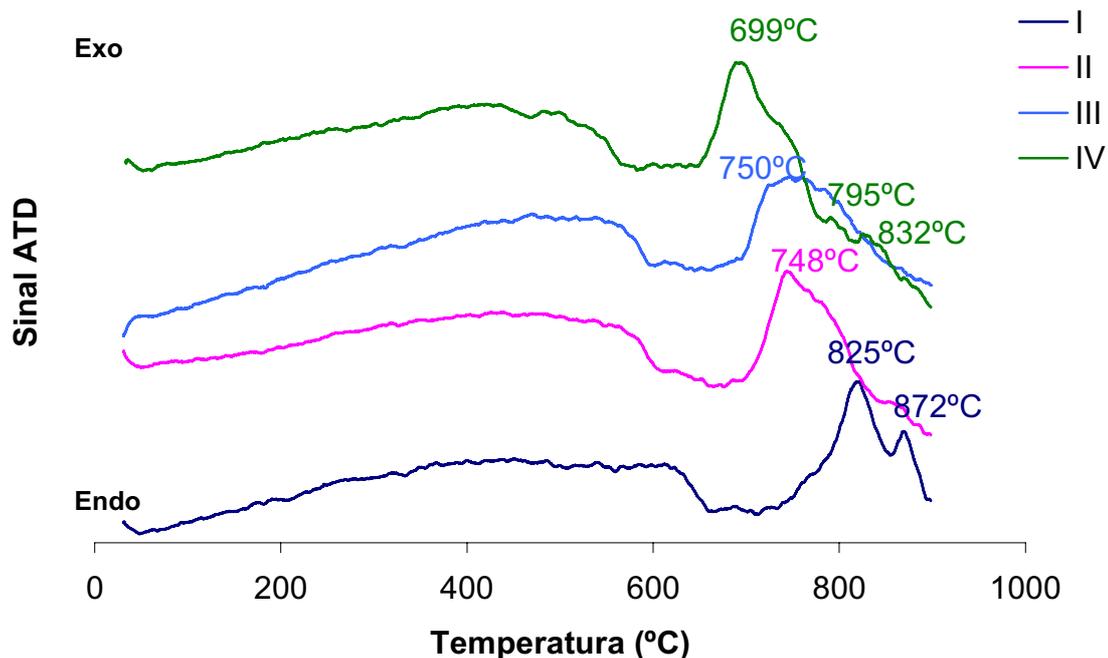
Pela análise da Tabela 3.1 verifica-se que os vidros IV e V são os que apresentam os valores mais elevados para os coeficientes de dilatação térmica, o que pode dever-se à presença de Li. Verifica-se ainda que o vidro I é o que possui

maiores valores de T_g e T_a , diminuindo estas temperaturas pela substituição de Mg por Li e de Al por B. Admite-se que estas variações possam estar de algum modo relacionadas com o facto de o B apresentar coordenação tetraédrica e triangular, como foi provado pela espectroscopia de Raman.

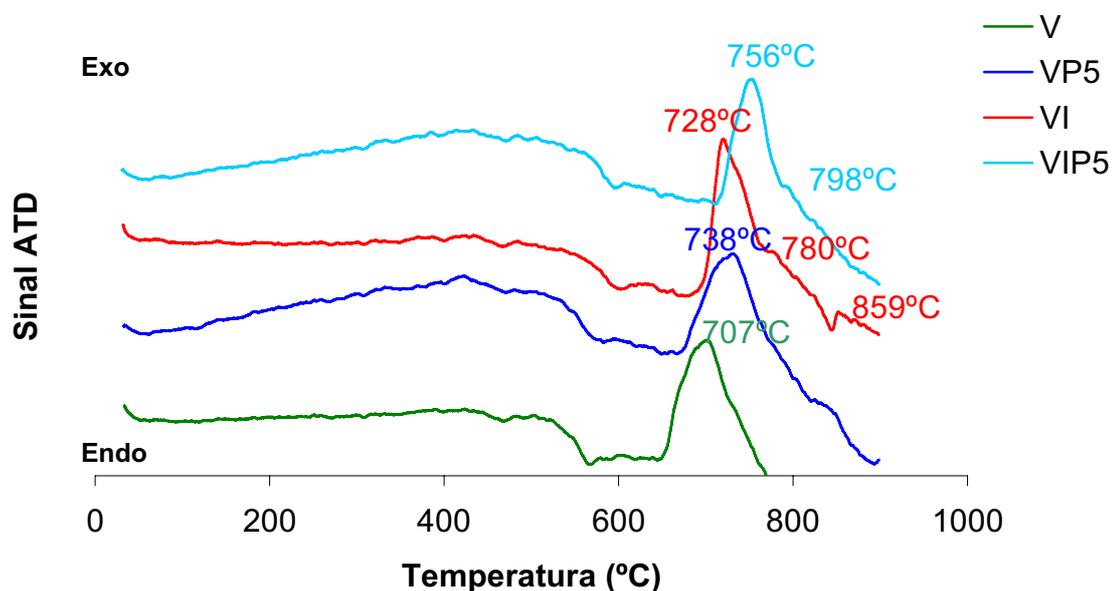
3.1.2 Análise térmica diferencial

As temperaturas de tratamento térmico dos vidros de modo a obter os materiais vitro-cerâmicos foram determinadas a partir dos resultados de análise térmica diferencial (ATD) apresentados na Figura 3.2. Verifica-se um efeito endotérmico inicial atribuível à libertação de água absorvida ^{[35][36]}, seguido de bandas exotérmicas de intensidade variável com a composição, as quais se estendem desde cerca dos 200°C até temperaturas de cerca de 540°C (VP5, VIP5), 550°C (IV), 575°C (II, III), 620°C (I), sendo praticamente imperceptíveis para os casos das composições V e VI. Estes efeitos exotérmicos podem ser devidos a diferentes propriedades térmicas (p.e., condutibilidade térmica) dos vidros em comparação com as do padrão de alumina, sendo seguidos por efeitos endotérmicos relacionados com o aparecimento de fase vítrea, isto é, com o ponto de amolecimento. Os fenómenos de nucleação e de crescimento cristalino traduzem-se por picos exotérmicos mais pronunciados com máximos principais entre $\approx 699^\circ\text{C}$ e 825°C , embora todas as curvas apresentem outros máximos secundários numa gama de temperaturas um pouco mais alargada, sugerindo a formação de mais do que uma fase cristalina.

O vidro I, correspondendo à composição de mica de Ca, é aquele que requer uma temperatura de cristalização (T_c) mais elevada. Contrariamente, o vidro IV com os maiores níveis de substituição (de Mg por Li e de Al por B) é aquele que apresenta as temperaturas de transição (T_g), de nucleação (T_n), e de cristalização (T_c) mais baixas.



(a)



(b)

Figura 3.2: Curvas de ATD para os vidros: (a) I, II, III e IV; (b) V, VP5, VI e VIP5.

Assim nos vidros II e III os picos máximos são, respectivamente, 748°C e 750°C, enquanto que o vidro IV apresenta três picos exotérmicos, a 699°C, a 795°C e a

832°C. A Figura 3.2 (b) mostra que os vidros V e VI apresentam os primeiros picos a 707°C e a 728°C, respectivamente. O vidro VI apresenta mais dois picos a 780°C e a 859°C. A incorporação de P nas composições V e VI, (VP5 e VIP5) causou um pequeno aumento das temperaturas, para 738°C em VP5 e 756°C em VIP5.

3.2 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é um método que permite obter informação acerca da estrutura dos vidros, nomeadamente, do número de coordenação dos átomos formadores/modificadores da rede. Os vidros objecto de estudo, listados na Tabela 2.1 têm uma composição complexa que dificultava a análise dos espectros de Raman. Por isso, resolveu fazer-se a preparação de um novo vidro sem B e sem Al (vidro modelo - VM), a partir da fórmula $\text{CaMg}_3\text{Si}_3\text{O}_9\text{F}_2$, com a composição química (% em peso) 0,43 MgO - 0,43 SiO_2 - 0,14 CaF_2 , preparada nas mesmas condições descritas anteriormente (ver Capítulo 2.2.1). Espera-se assim conseguir uma melhor compreensão acerca da influência do Al e do B nos espectros de Raman dos restantes vidros.

A Figura 3.3 compara os espectros de Raman do VM com os dos vidros I e VI.

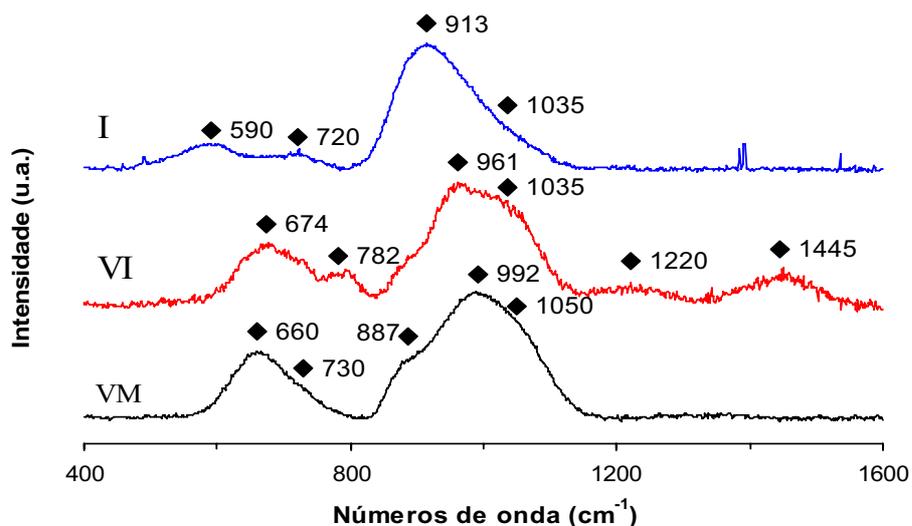


Figura 3.3: Espectros de Raman referentes ao vidro modelo (VM), vidro VI e vidro I.

O espectro do VM exhibe bandas a 660 cm^{-1} , 730 cm^{-1} , 887 cm^{-1} , 992 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} localizadas nas regiões $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ e $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, características dos vidros de silicatos.

De acordo com estudos de Raman em vidros de silicatos alcalinos e alcalino-terrosos, as bandas $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ e $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ devem-se às vibrações das unidades Q^n do silício ^{[37][38][39][40][41][42][43]}. A região $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração do tetraedro de SiO_4 que aparece a diferentes números de onda, dependendo do número de oxigénios não-ligantes (*non bridging oxygens* - *NBO*) constituintes do tetraedro. Em silicatos, as unidades estruturais são frequentemente designadas por Q^n , onde Q representa o silício e n o número de oxigénio ligantes (\emptyset). Assim, as espécies Q^0 representam um tetraedro isolado, cuja unidade estrutural é $[\text{SiO}_4]^{4-}$, isto é, com uma razão de 4 entre os oxigénios não-ligantes e o silício. As espécies Q^1 são dímeros, cuja unidade estrutural é $[\text{Si}\emptyset\text{O}_3]^{3-}$ com $\text{NBO}/\text{Si}=3$, as espécies Q^2 são estruturas lineares com unidade estrutural $[\text{Si}\emptyset_2\text{O}_2]^{2-}$ onde $\text{NBO}/\text{Si}=2$. As espécies Q^3 são estruturas bidimensionais do tipo $[\text{Si}\emptyset_3\text{O}]^-$ com $\text{NBO}/\text{Si}=1$, enquanto as espécies Q^4 são estruturas tridimensionais do tipo $[\text{Si}\emptyset_4]$ com $\text{NBO}/\text{Si}=0$.

Um espectro de sílica totalmente polimerizado apresenta uma banda a 1150 cm^{-1} que corresponde às vibrações Q^4 , ao passo que as bandas a 1100 cm^{-1} são atribuídas a unidades Q^3 . As bandas perto de 950 cm^{-1} referem-se a unidades Q^2 , enquanto que a banda de 900 cm^{-1} diz respeito a espécies Q^1 . Finalmente as bandas próximas de 850 cm^{-1} correspondem às vibrações das unidades Q^0 . A existência destas unidades na rede do vidro resultam no aparecimento de outras bandas na região $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ que variam com o grau de despolimerização da rede do silicato já que esta é devida ao elevado teor de óxidos modificadores provocando um decréscimo dos números de onda. Assim, para a rede de um vidro de sílica, a banda que aparece a 435 cm^{-1} corresponde a espécies Q^4 , as bandas nas regiões $520\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e $590\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ referem-se a unidades Q^3 e Q^2 respectivamente, e as bandas próximas de 700 cm^{-1} dizem respeito a vibrações Q^1 .

Pode então dizer-se que a banda a 887 cm^{-1} do VM corresponde a unidades Q^1 , enquanto a banda a 1050 cm^{-1} refere-se a unidades Q^3 . A ausência de unidades

Q^4 é denotada pela inexistência de bandas acima de 1050 cm^{-1} . Verifica-se a forte presença de unidades Q^2 na rede do silicato, pela existência do pico máximo a 992 cm^{-1} , inferior a 1000 cm^{-1} (requerido para estas unidades). O desvio de 950 cm^{-1} para 992 cm^{-1} pode dever-se a diversos factores, nomeadamente, a substituição parcial de OH por F nas unidades dos filossilicatos naturais e a existência de dois catiões modificadores de rede, Ca e Mg, no vidro.

Pelo que foi dito anteriormente, pode concluir-se que a banda a 660 cm^{-1} pode ser atribuída a unidades Q^2 , enquanto a banda a 730 cm^{-1} deverá corresponder a unidades Q^1 .

A substituição parcial de Si por B na composição modelo resultou numa alteração significativa no espectro de Raman do vidro VI. Verifica-se que o espectro deste vidro apresenta algumas bandas extras e que o pico máximo se deslocou para números de onda inferiores, ou seja de 992 cm^{-1} para 961 cm^{-1} . De acordo com estudos anteriores ^{[44][45][46]}, as bandas na região $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ no espectro de Raman correspondem a vidros alcalinos e alcalino-terrosos de borato. O desenvolvimento da banda a 782 cm^{-1} pode estar relacionada com vibrações das unidades de coordenação tetraédrica $B\text{O}_4^-$ ^[45]. As bandas a cerca de 1220 cm^{-1} e 1445 cm^{-1} devem-se a vibrações das unidades de coordenação triangular $B\text{O}_2^-$. Contudo, a ausência de bandas a 820 cm^{-1} sugere que estes grupos de borato estão provavelmente associados com silicatos de modo a formar unidades de $B_2\text{O}_4^{4-}$.

De forma a deduzir o papel estrutural do B tornou-se importante obter o espectro resultante da diferença $D(\nu) = A(\nu) - [C_1B(\nu) + C_2]$, onde $A(\nu)$ é o espectro correspondente ao vidro VI, $B(\nu)$ é o espectro do VM e C_1 e C_2 são variáveis determinadas pelo método dos mínimos quadrados. A Figura 3.4 apresenta os espectros do VM e do vidro VI (a), e o espectro $D(\nu)$ resultante da diferença dos dois.

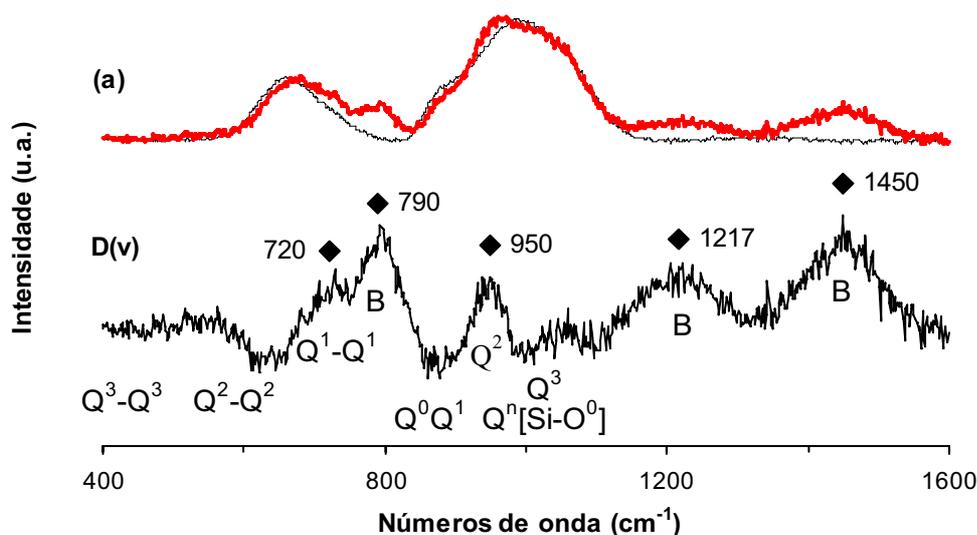


Figura 3.4: Espectros de Raman do VM e do vidro VI, bem como da diferença $D(v)$ entre os dois espectros.

O espectro $D(v)$ apresenta bandas máximas a 950 cm^{-1} e a 720 cm^{-1} que correspondem a unidades Q^n do silício, enquanto as bandas a 790 cm^{-1} , 1217 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} referem-se a unidades de borato. Assim pode atribuir-se às bandas 950 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , as unidades Q^2 e Q^1 , respectivamente. Os mínimos observados a 850 cm^{-1} , 900 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , no espectro $D(v)$ ocorrem às mesmas frequências que as espécies Q^0 , Q^1 e Q^3 , respectivamente. Estas unidades Q^1 e Q^3 presentes na rede do VM parecem ser parcialmente destruídas em favor da formação de unidades Q^2 , quando se procede à substituição parcial de Si por B. A região de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ corresponde à soma das vibrações das unidades $Q^n\text{-}Q^n$, indicando o aumento da despolimerização da rede do silicato e a criação de unidades Q^2 ou Q^1 .

A incorporação de B pode ser expressa pela reacção de desproporção $2Q^n \leftrightarrow Q^{n-1} + Q^{n+1}$ ($n=1,2,3$) conhecida em vidros alcalinos de sílica [47]. No presente caso, esta incorporação de B provoca um desvio no espectro para números de onda menores e pela análise feita pode então afirmar-se, que a substituição parcial de Si por B leva à formação de mais unidades Q^2 , destruindo parcialmente

unidades Q^3 e Q^1 , e à formação de unidades de coordenação triangular $B\text{O}_2^-$ e unidades tetraédricas $B\text{O}_4^-$, na rede do vidro.

Por outro lado, a substituição parcial de Si por Al (vidro I) produz um efeito mais marcante no espectro de Raman resultante (Figura 3.3 (vidro I)) quando comparado com o VM. Deste modo denota-se um desvio para números de onda inferiores, apresentando um máximo a 913 cm^{-1} e duas bandas de baixa intensidade a 590 cm^{-1} e a 720 cm^{-1} . Em estudos anteriores de Raman para vidros de aluminossilicatos, as vibrações ocorreram na região $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, atribuídas às ligações Si-O ou Al-O. Segundo McMillan et al ^[48], o Al^{3+} funciona como intermediário mas introduz deficiência de carga em redes SiO_4 , requerendo a presença de outros catiões na vizinhança, pelo que apresenta um comportamento similar aos catiões alcalinos e alcalino-terrosos, já que estes funcionam como modificadores de rede. Alternativamente, Mysen ^[41] e Gervais ^[49] atribuíram, esse desvio do espectro ao forte acoplamento entre ligações Si-O e Al-O e ao enfraquecimento das ligações Si-O pela criação de pontes Si-O-Al. De acordo com esta interpretação, as bandas observadas no espectro do vidro I referem-se a espécies Q^n correspondentes às unidades $(\text{Si,Al})\text{O}_4$. Assim, a banda a 913 cm^{-1} corresponde a unidades Q^1 , enquanto que a banda a 1035 cm^{-1} pode atribuir-se a unidades Q^3 . É sabido que as vibrações dos tetraedros AlO_4^- ocorrem por volta dos 700 cm^{-1} e as unidades Q^1 do silício ocorrem a 770 cm^{-1} ^[50], então pode dizer-se que a banda a 720 cm^{-1} corresponde a vibrações das unidades Q^1 e a vibrações AlO_4^- . Finalmente, a banda de 590 cm^{-1} está, provavelmente, associada às vibrações Si-O-Al e Al-O-Al ^[48].

O rearranjo da estrutura observado depende do tipo de unidades de Al-O que se formam no vidro. Uma vez que o Al surge na forma de unidades tetraédricas AlO_4^- assume-se então, que estas ocupam as posições com a mesma carga negativa, ou seja, as posições de Q^3 , na rede. Não é evidente, no espectro de Raman para o vidro I, a presença de outras unidades de Al na rede do vidro, como por exemplo, as unidades octaédricas AlO_6^{3-} , devido à inexistência de bandas abaixo de 560 cm^{-1} .

A Figura 3.5 apresenta os espectros de Raman dos vidros I, II, III e VI, com teores crescentes de B e teores decrescentes de Al, respectivamente, o que resulta numa alteração significativa dos espectros.

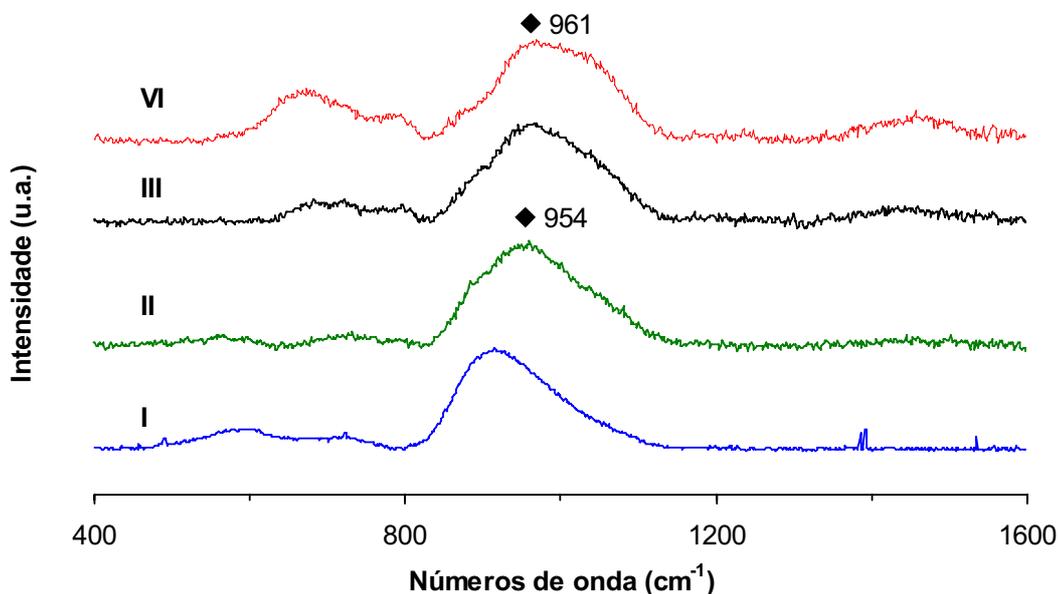


Figura 3.5: Espectros de Raman dos vidros I, II, III e VI.

Como foi anteriormente analisado, a estrutura do vidro I é constituída maioritariamente por unidades Q^1 e ligações Al-O-Si e pode concluir-se que:

- (i) a substituição parcial de Si por Al resulta na formação de mais unidades Q^1 e reposição de unidades Q^3 a partir das unidades AlO_4^- , sendo evidente a existência de ligações Si-O-Al;
- (ii) a substituição parcial ou total de Al por B resulta na formação de mais unidades Q^2 , unidades de coordenação triangular B_2O^- e unidades de coordenação tetraédrica B_4^- .

A Figura 3.6 apresenta os espectros obtidos por Raman dos vidros V, VI, VP5 e VIP5. Observa-se que os espectros dos vidros V e VI são muito semelhantes, o que seria de esperar visto a única diferença entre os dois ser uma pequena substituição de Mg por Li, no vidro V, pelo que a análise feita para o vidro VI é também válida para o Vidro V. De acordo com a análise feita acima, as bandas do espectro referente ao vidro V observadas a 1045 cm^{-1} , 957 cm^{-1} e 868 cm^{-1} ,

podem ser atribuídas às espécies Q^3 , Q^2 e Q^1 , respectivamente. Do mesmo modo, as bandas a 670 cm^{-1} e a 730 cm^{-1} correspondem a vibrações das espécies Q^2 e Q^1 , respectivamente.

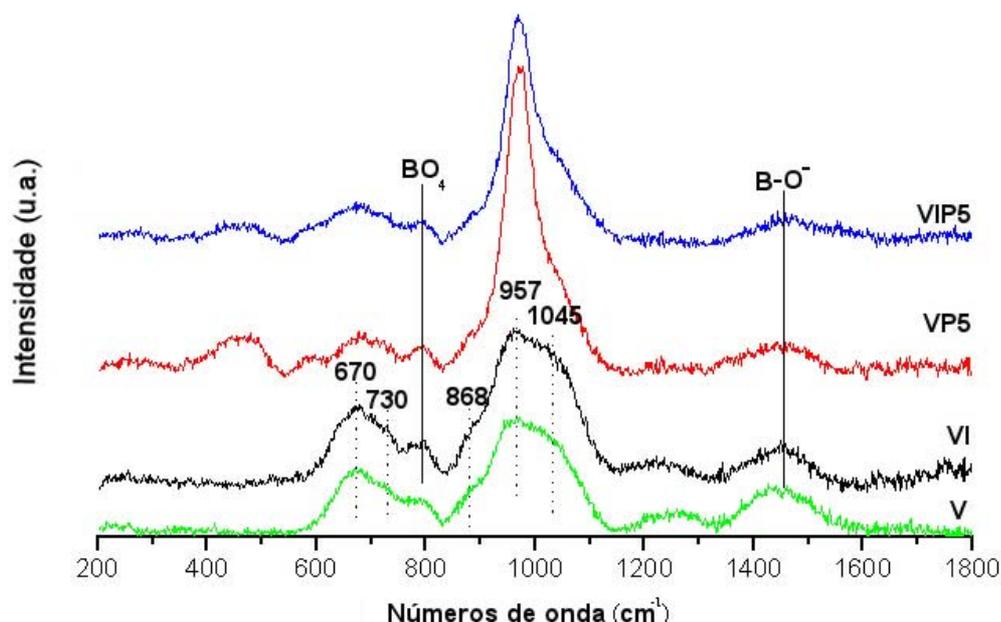


Figura 3.6: Espectros de Raman dos vidros V, VI, VP5 e VIP5.

As bandas a cerca de 785 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} correspondem respectivamente, a unidades de coordenação tetraédrica, $B\text{O}_4^-$, e triangular, $B\text{O}_2^-$. Pode então constatar-se que a presença de Li não afecta a estrutura da rede do vidro.

A adição de P_2O_5 , às composições V e VI causou mudanças nos espectros dos vidros VP5 e VIP5 da Figura 3.6, o que se deve ao facto das unidades de fosfato estarem coordenadas com 4 NBO formando assim, unidades Q^0 isoladas (PO_4^{4-}) (normalmente, as unidades Q^0 surgem a 952 cm^{-1} , em vidros de fosfato de Ca e a 982 cm^{-1} em vidros de fosfato de Mg) ^[51]. Estas estruturas possuem uma característica molecular forte e apresentam intensidade elevada no espectro de Raman, resultando numa sobreposição de todas as bandas de vibração (incluindo

as bandas dos silicatos na região 800-1300 cm^{-1}), o que indica que não existem alterações estruturais significativas com a adição de fósforo.

Na Figura 3.7 são apresentados os espectros dos vidros IV e V. Pode verificar-se uma vez mais que o Al influencia a distribuição relativa das unidades dos silicatos. Apesar da sua baixa concentração, a sua presença na rede do vidro IV é perceptível nas bandas 600-1100 cm^{-1} correspondentes às espécies Q^n . Assim, as bandas a cerca de 1050 cm^{-1} , 960 cm^{-1} e 867 cm^{-1} correspondem, respectivamente a unidades Q^3 , Q^2 e Q^1 , enquanto as bandas a 673 cm^{-1} e 721 cm^{-1} correspondem à vibração das espécies Q^2 e Q^1 , respectivamente. As bandas que se encontram a cerca de 780 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} são atribuídas a unidades de coordenação tetraédrica $B\text{O}_4^-$ e coordenação triangular $B\text{O}_2^-$, respectivamente.

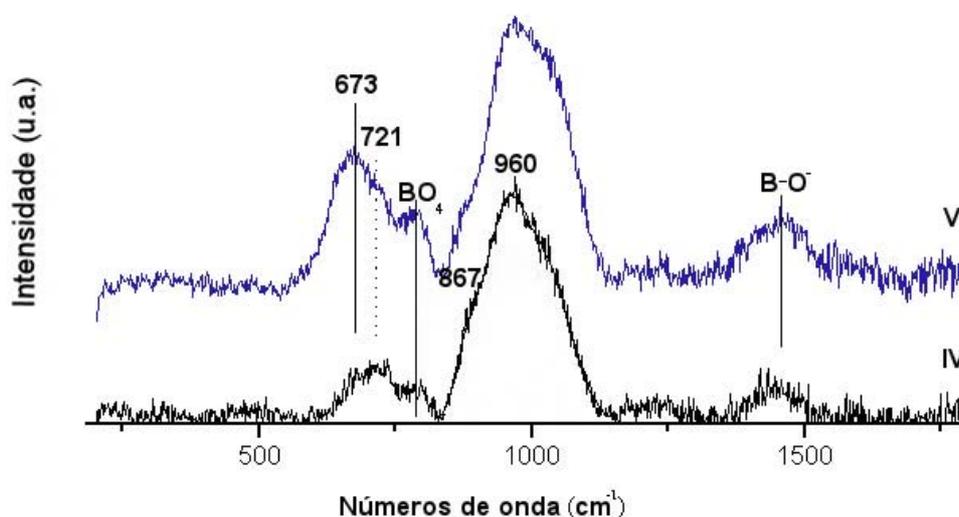


Figura 3.7: Espectros de Raman dos vidros IV e V.

3.3 Caracterização cristalográfica

Os difractogramas referentes aos vitro-cerâmicos resultantes da composição I (Figura 3.8) mostram a formação das fases cristalinas, xantofilite $\text{CaMg}_2\text{Al}(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (JCPDS nº 74-836), diopsido $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (JCPDS nº 82-599) e *merwinite* $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ (JCPDS nº 35-591) a 800°C, 25°C abaixo da temperatura do primeiro pico exotérmico (observado pelos resultados de ATD), permanecendo estáveis até aos 950°C. Em virtude da composição I se basear na composição de mica de Ca não é de estranhar a formação da xantofilite, uma vez que se trata de uma fase cristalina de mica pertencente ao grupo da margarite.

A substituição de Al por B (composições II e III) originou uma alteração significativa na formação das fases cristalinas nos vitro-cerâmicos. Deste modo, para os vitro-cerâmicos obtidos a partir da composição II (Figura 3.9), a fase cristalina dominante, anortite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (JCPDS nº 41-1486), começa a precipitar a 750°C, enquanto duas novas fases cristalinas, pertencentes ao grupo dos nesossilicatos, se formam a 800°C, forsterite Mg_2SiO_4 (JCPDS nº 85-1361) e humite $\text{Mg}_7\text{F}_2(\text{SiO}_4)_3$ (JCPDS nº 12-755). Estas três fases permanecem estáveis e em crescimento até 950°C. Estas temperaturas de cristalização estão de acordo com os resultados de ATD. Nos difractogramas referentes aos vitro-cerâmicos resultantes da composição III (Figura 3.10), observa-se a formação das primeiras fases cristalinas, à temperatura do pico exotérmico máximo, a 750°C identificadas como sendo silicato de Ca e Mg $\text{Ca}_{0.89}\text{Mg}_{1.11}\text{Si}_{1.98}\text{O}_6$ (JCPDS nº 72-1498), pertencente ao grupo das piroxenas, e humite. Uma segunda fase cristalina começa a precipitar a 800°C, identificada como wollastonite CaSiO_3 (JCPDS nº 27-88) e a 950°C forma-se a espinela MgAl_2O_4 (JCPDS nº 84-377). O silicato de Ca e Mg e a humite são as fases cristalinas dominantes até 950°C.

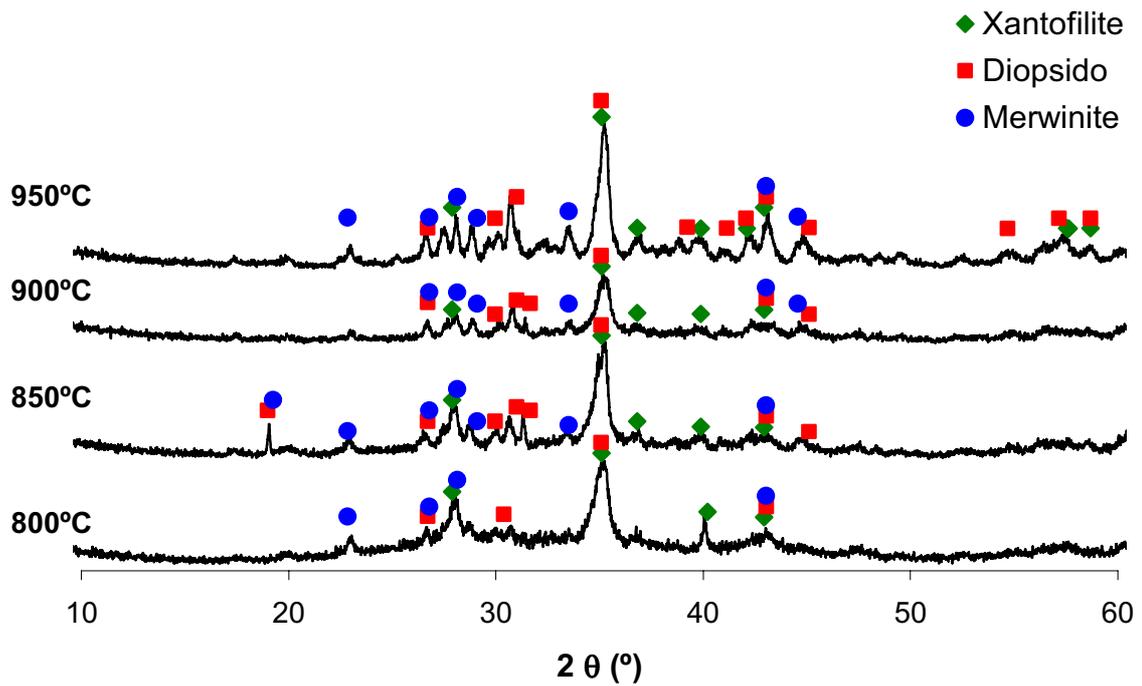


Figura 3.8: Difractogramas de RX com identificação das fases cristalinas desenvolvidas nos vitro-cerâmicos obtidos a partir da composição I.

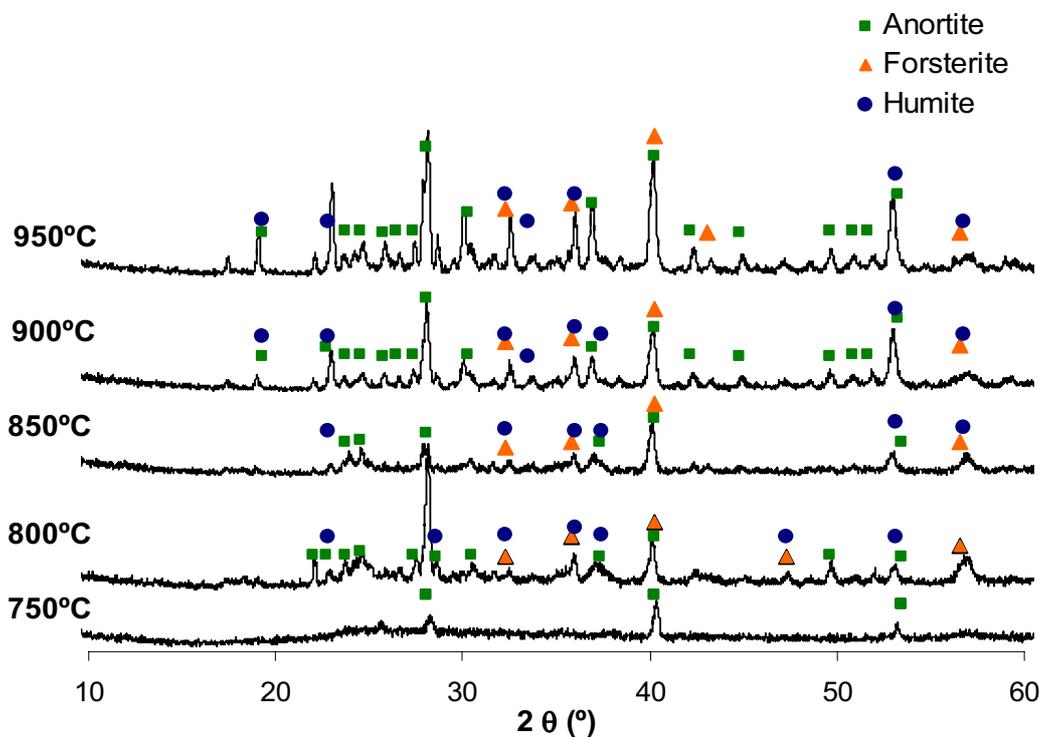


Figura 3.9: Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas no vidro II tratado termicamente até 950°C.

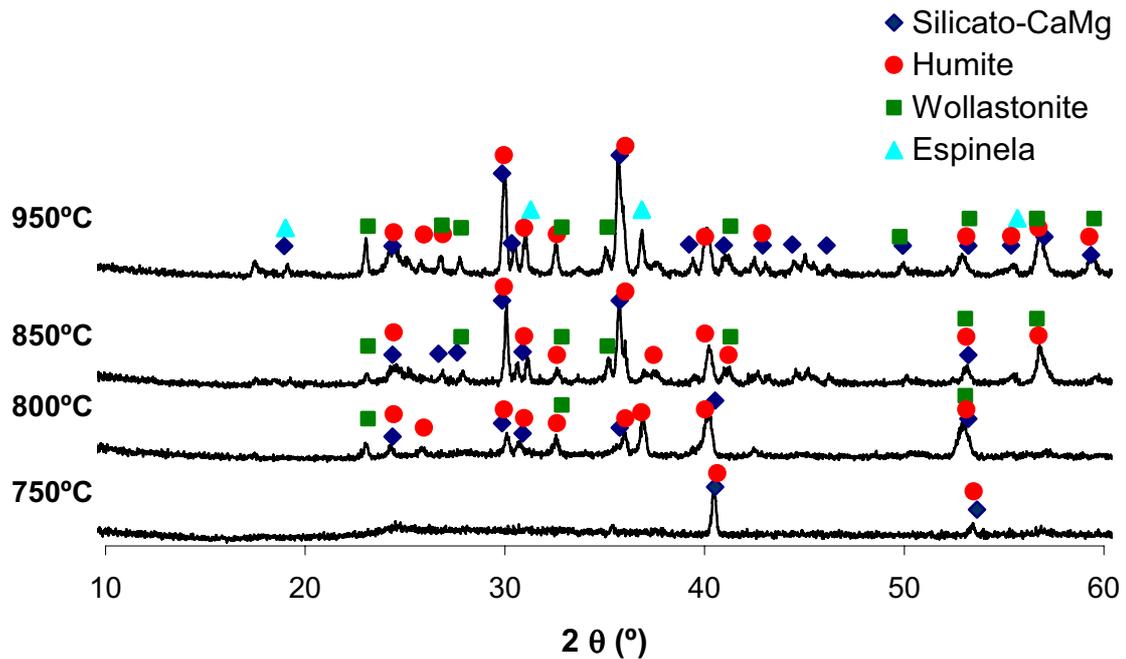


Figura 3.10: Difractogramas com informação das fases cristalinas formadas nos vitro-cerâmicos derivados da composição III.

A Figura 3.11 apresenta os espectros de raios-X dos vitro-cerâmicos obtidos da composição IV. Observa-se que a substituição parcial de Mg por Li e de Al por B na composição base da mica de Ca, leva a que o início da cristalização ocorresse até 800°C, com a formação de duas fases cristalinas do grupo das piroxenas, diopsido e silicato de Ca e Mg $\text{Ca}_{0.80}\text{Mg}_{1.20}\text{Si}_{1.99}\text{O}_6$ (JCPDS nº 72-1499), e a humite. Os resultados de ATD mostraram que o pico exotérmico máximo ocorre por volta 700°C, mas os resultados de DRX indicam que a 750°C o material ainda se encontra essencialmente no seu estado amorfo, e que as fases cristalinas só no material tratado termicamente aos 800°C foi possível identificar as fases cristalinas. Esta discrepância levanta a questão de se saber qual o contributo de cada um dos processos de nucleação e de crescimento cristalino para o efeito exotérmico centrado a cerca de 700°C, sugerindo que o primeiro poderá prevalecer sobre o segundo. Contudo, seriam necessários estudos mais detalhados para se poder retirar uma conclusão mais definitiva.

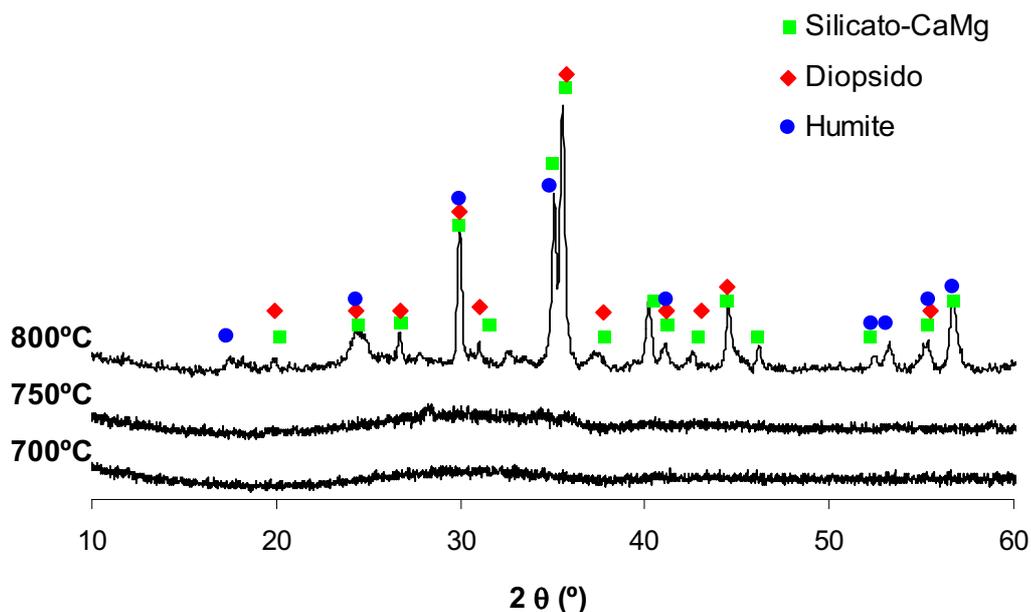


Figura 3.11: Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas nos vitro-cerâmicos resultantes da composição IV.

A substituição parcial de Mg por Li e a substituição total de Al por B (composição V) mostram que aos 700°C já aparece a primeira fase cristalina, a humite, enquanto que aos 750°C já se formaram três novas fases cristalinas, diopsido, pargasite $(\text{Na,Ca})\text{Mg}_3(\text{Mg,Al})_2(\text{Ca,Mg})_2(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ (JCPDS nº 86-895) e suanite $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (JCPDS nº 15-537), permanecendo estáveis até aos 800°C (Figura 3.12). Estes resultados de difracção de RX encontram-se em concordância com os resultados de ATD, onde o pico exotérmico máximo foi registado a cerca de 707°C.

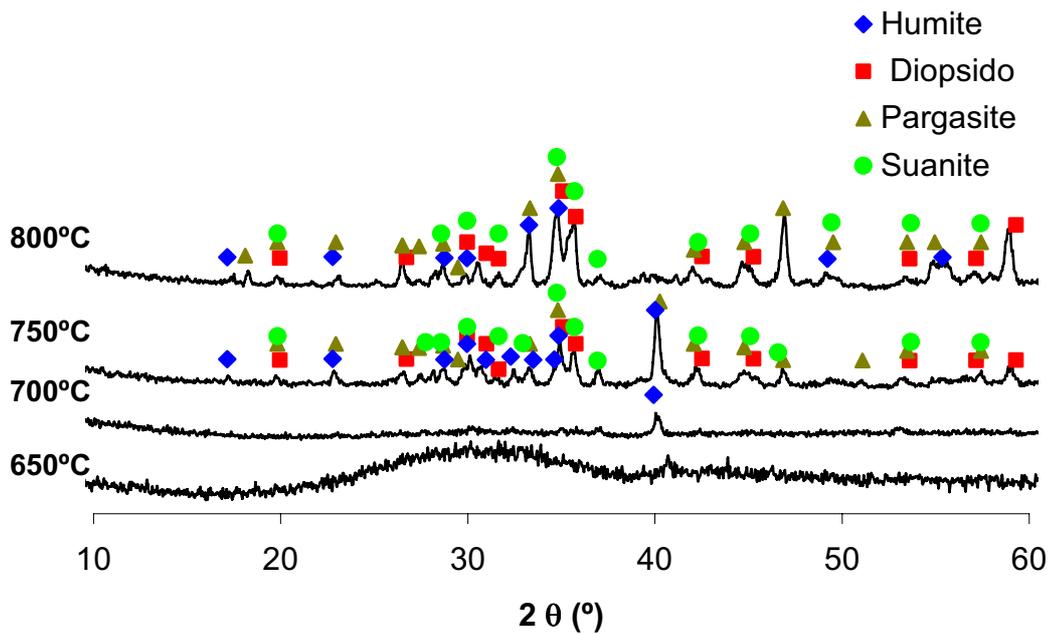


Figura 3.12: Difractogramas com informação das fases cristalinas formadas nos vitro-cerâmicos obtidos a partir da composição V.

Na Figura 3.13 apresentam-se os difractogramas dos vitro-cerâmicos resultantes da composição VI onde se observa que o início da formação da humite já ocorreu aos 700°C, e que diopsido aparece pela primeira vez aos 750°C, em boa concordância com os resultados de ATD.

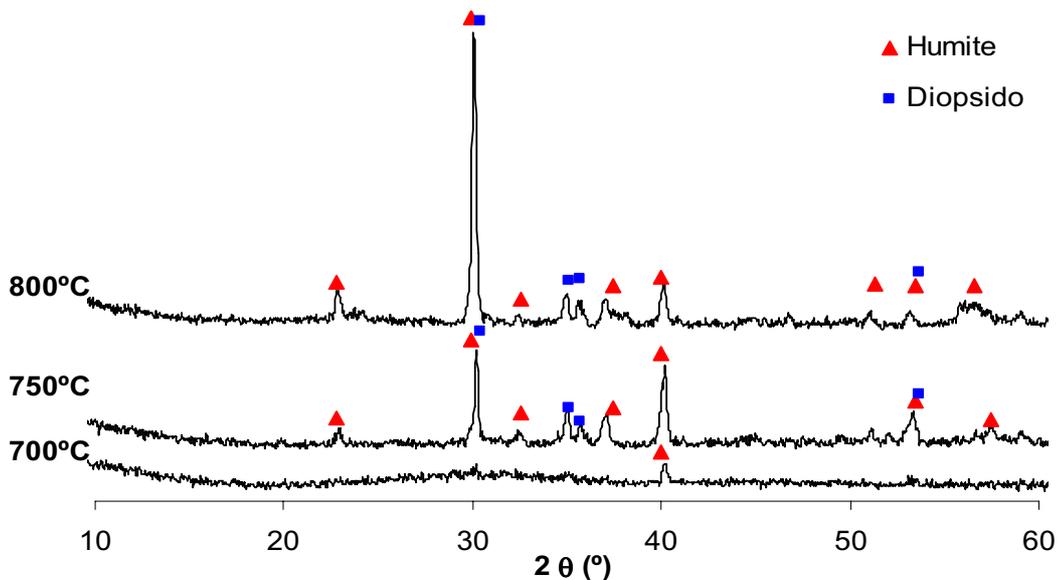


Figura 3.13: Difractogramas com indicação das fases cristalinas desenvolvidas nos vitro-cerâmicos resultantes da composição VI.

Os difractogramas respeitantes aos vitro-cerâmicos resultantes da incorporação de 5% de P_2O_5 nos vidros-base V e VI, respectivamente VP5 e VIP5, estão representados nas Figura 3.14 e Figura 3.15. Assim, para o vidro VP5 tratado termicamente a 700°C observa-se a formação de quatro fases cristalinas, humite, forsterite, fluorite CaF_2 (JCPDS nº 35-816) e diopsido, com a intensificação dos picos por aquecimento aos 750°C . Contrariamente, o aumento posterior da temperatura de tratamento térmico para 800°C resultou numa fusão dos cristais e num decréscimo consecutivo da intensidade dos picos. Nos vitro-cerâmicos obtidos do vidro de composição VIP5, a temperatura mais baixa a que se identificaram as fases cristalinas foi deslocada para 750°C , tendo-se formado as fases diopsido, borato de Mg $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (JCPDS nº 73-2107), fosfito de B $\text{B}_{12}\text{P}_{1.36}\text{B}_{0.64}$ (JCPDS nº 71-0450) e sílica SiO_2 (JCPDS nº 71-911). Estes resultados encontram-se em boa concordância com os resultados de ATD.

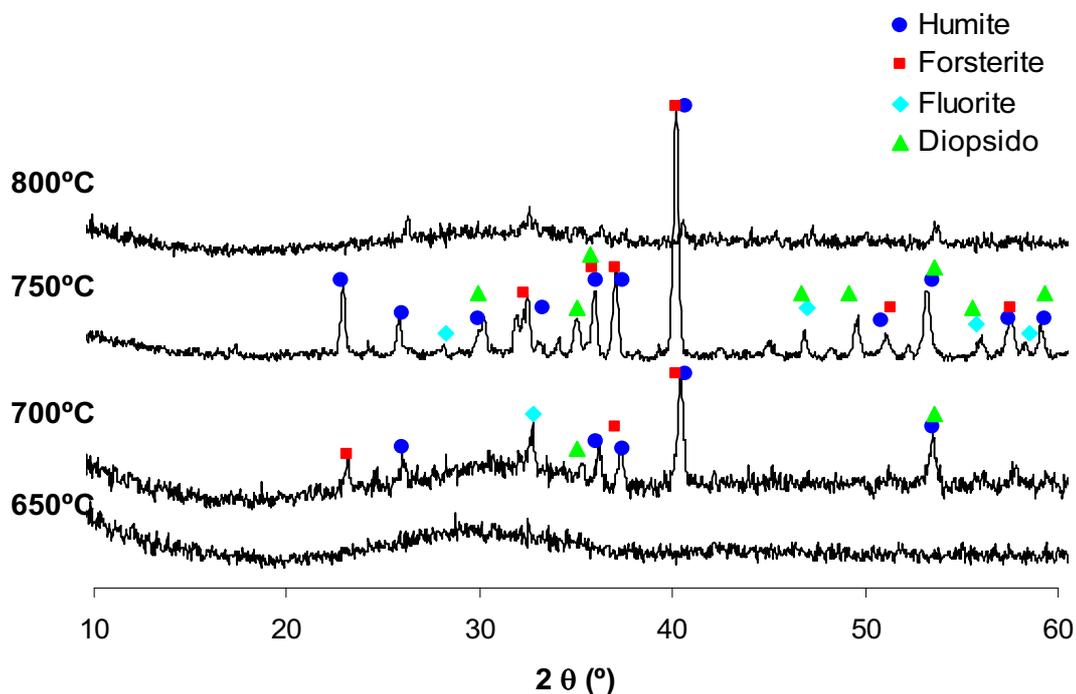


Figura 3.14: Difractogramas com indicação das fases cristalinas presentes nos vitro-cerâmicos resultantes da composição VP5.

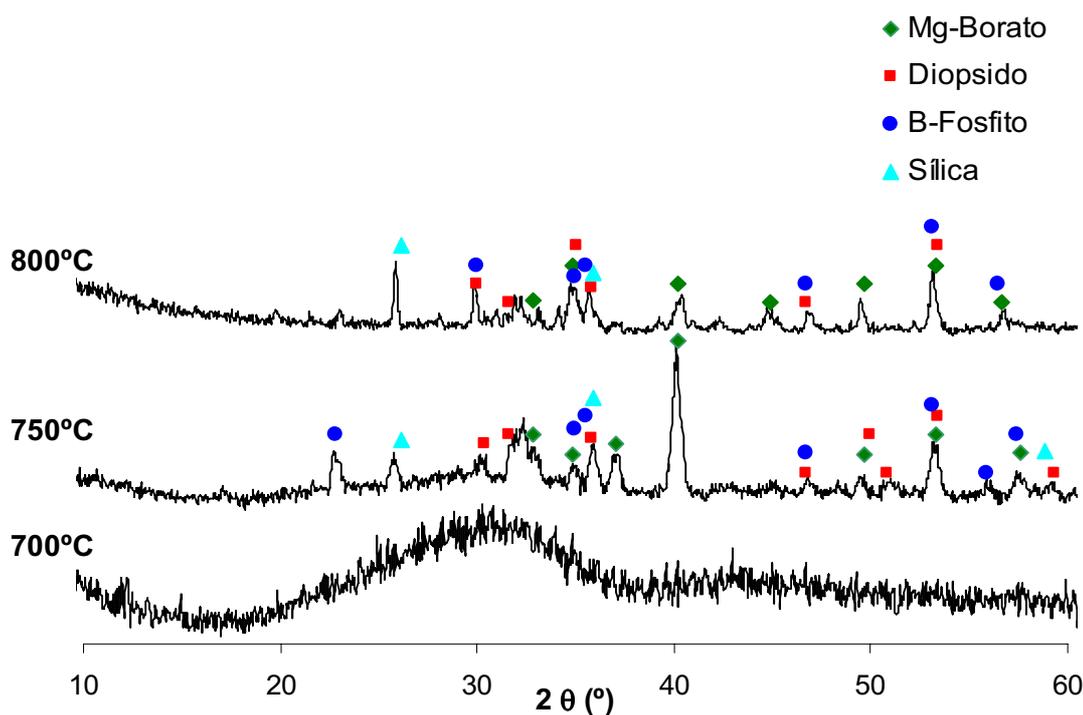


Figura 3.15: Difractogramas com indicação das fases cristalinas presentes nos vitro-cerâmicos obtidos da composição VIP5.

3.4 Densidade aparente

A densidade aparente (determinada pela equação 2.1 do Capítulo 2.2.2.2) em função da temperatura dos vidros e vitro-cerâmicos apresenta-se na Tabela 3.2. A gama de erros é de, aproximadamente $\pm 0,5 \text{ g/cm}^3$. Verifica-se que o vidro e vitro-cerâmico resultantes da composição I são os que apresentam os maiores valores de densidade, devido à formação da fase da mica (xantofilite). A substituição parcial ou total de Al por B e de Mg por Li levou a um decréscimo, não muito acentuado, da densidade aparente. Verifica-se um aumento inicial da densidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico até valores máximos que dependem da composição dos vidros, seguido de uma tendência decrescente para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, devido a uma crescente vitrificação dos vitro-cerâmicos.

A discussão dos valores de densidade dos diferentes vidros a uma dada temperatura de tratamento térmico é, contudo, um assunto bem mais complexo

quando comparados com o do efeito da temperatura, uma vez que esses valores dependem não só do tipo de fases cristalinas formadas e da densidade do vidro remanescente, mas também de outros factores que não podem ser facilmente quantificáveis, nomeadamente, das quantidades de cada uma das fases cristalinas identificadas por DRX e do teor e composição do vidro remanescente.

Tabela 3.2: Densidade aparente em função da temperatura de cristalização dos vidros.

Temperatura (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)							
	I	II	III	IV	V	VP5	VI	VIP5
20	2,880	2,811	2,823	2,804	2,808	2,793	2,815	2,799
650	2,883	2,823	2,870	2,811	2,798	2,801	2,792	2,794
700	2,881	2,804	2,869	2,815	2,847	2,808	2,823	2,853
750	2,887	2,895	2,878	2,875	2,881	2,832	2,898	2,891
800	2,883	2,903	2,888	2,874	2,863	2,809	2,880	2,890
850	3,021	2,906	2,887	2,870	2,865	2,805	2,876	2,884
900	3,085	2,864	2,859	2,866	2,856	2,799	2,873	2,880
950	2,998	2,857	2,848	2,843	2,840	2,796	2,867	2,873

3.5 Caracterização microestrutural

Na sequência de micrografias obtidas por MEV apresentadas nas Figura 3.16 a Figura 3.21 pode observar-se o rearranjo microestrutural desenvolvido durante o tratamento térmico.

As micrografias apresentadas na Figura 3.16 dizem respeito ao vidro I após tratamentos térmicos de cristalização entre 800°C e 950°C. A 800°C já é evidente o início do processo de cristalização. De acordo com os resultados de DRX, as fases formadas a esta temperatura são a xantofilite, diopsido e merwinite. A partir de 850°C, nota-se uma cristalização mais extensiva atribuível ao aumento do teor das fases acima referidas e do tamanho dos seus cristais.

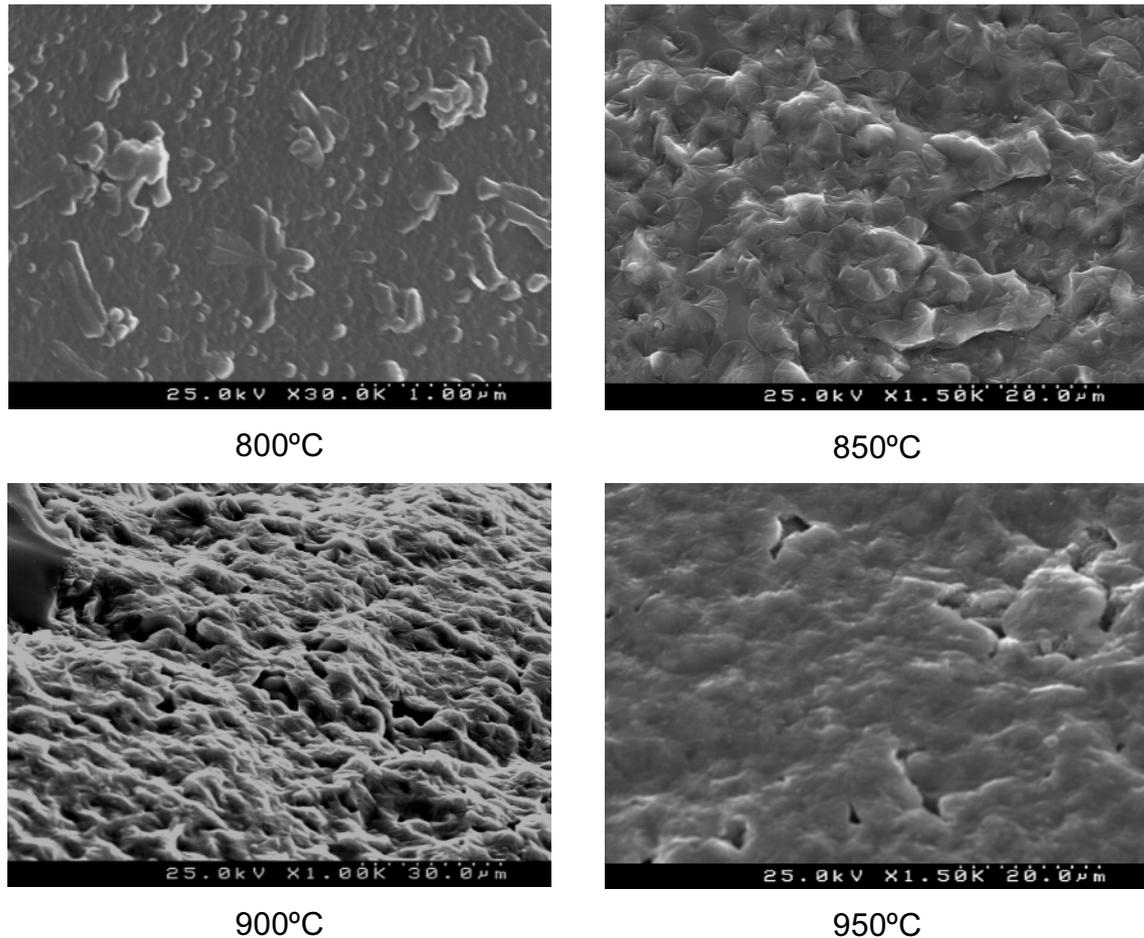


Figura 3.16: Micrografias do vidro I tratado termicamente a 800°C, 850°C, 900°C e 950°C.

A micrografia da Figura 3.17 para o vidro-cerâmico II obtido a 750°C, mostra que a esta temperatura já ocorreu algum rearranjo estrutural, tendo a fase de anortite sido a única detectada na amostra após este tratamento térmico. Tal como no caso anterior, o grau de cristalização também aumentou para temperaturas de tratamento térmico entre os 850°C e os 950°C, com o aparecimento de novas fases cristalinas de forsterite e humite, para além da anortite, todas elas identificadas nos espectros de DRX.

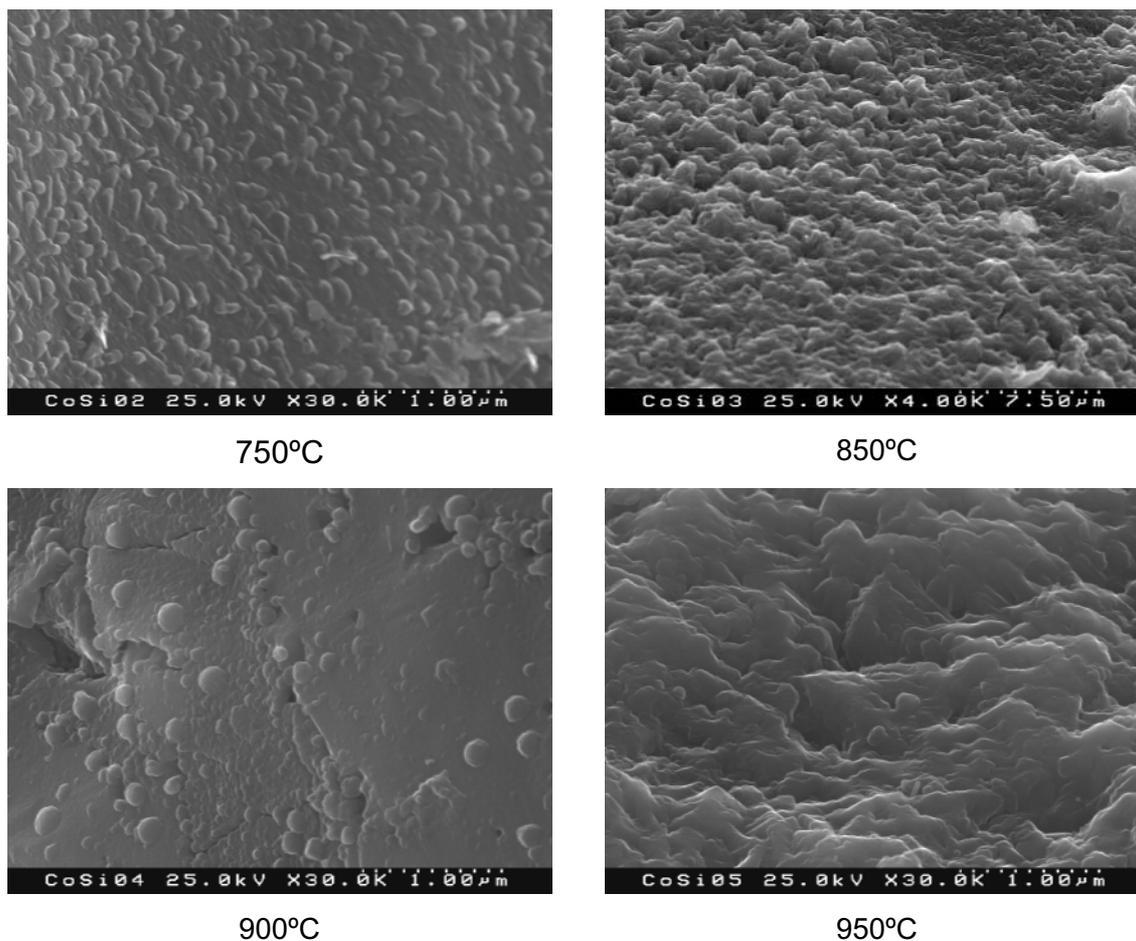


Figura 3.17: Micrografias do vidro II após tratamento térmico a 750°C, 850°C, 900°C e 950°C.

A Figura 3.18 diz respeito à amostra III ceramizada a temperaturas entre 700°C-950°C. O aspecto observado após tratamento térmico a 700°C sugere a ocorrência de separação de fases líquido/líquido, a qual poderá ter criado condições favoráveis ao desenvolvimento dos fenómenos de nucleação e cristalização. De facto, a 750°C já se notam claramente alguns cristais formados, os quais foram identificados por DRX como sendo de fases de silicato de CaMg e humite. As micrografias obtidas a 850°C e 950°C sugerem a ocorrência de cristalização em volume, já que se formaram as fases wollastonite (a 850°C) e espinela (a 950°C) detectadas por DRX.

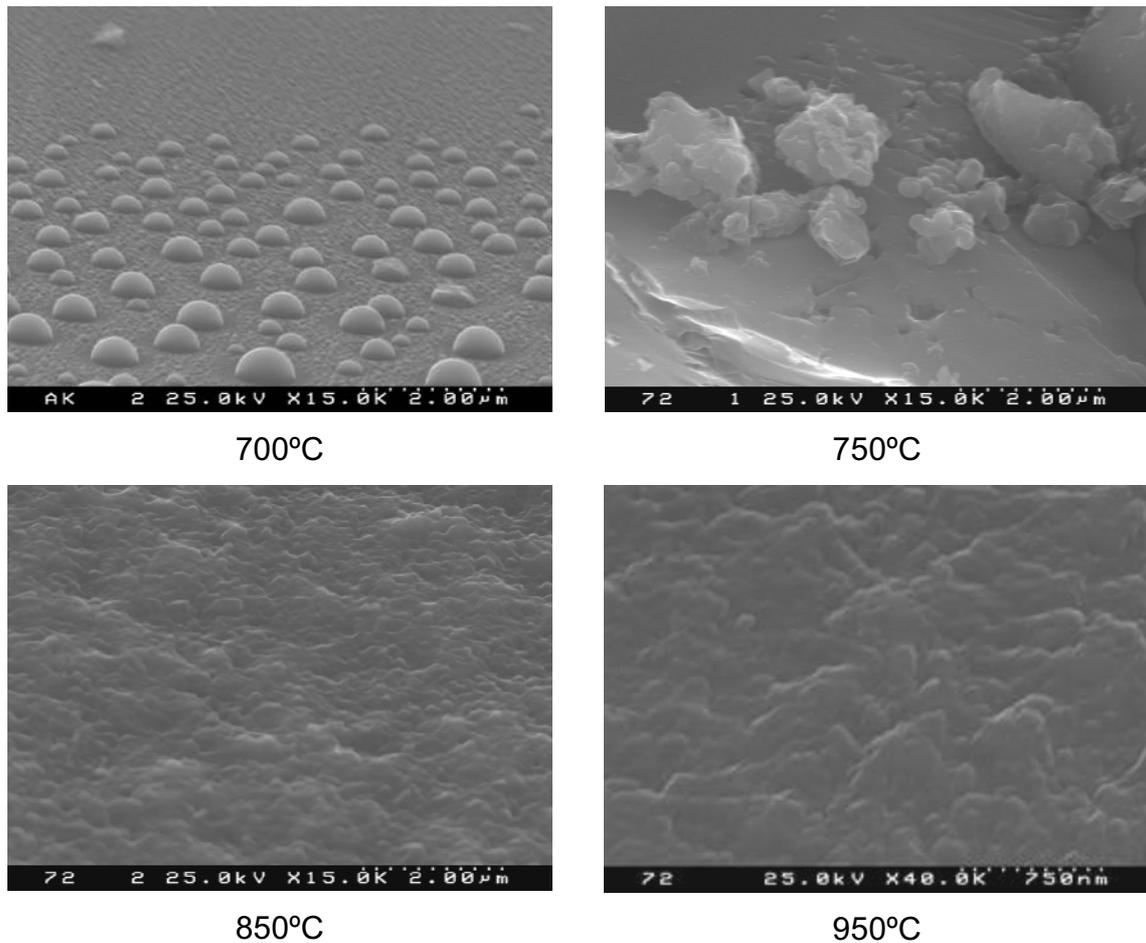


Figura 3.18: Micrografias do vidro III após tratamento térmico a 700°C, 800°C, 850°C e 950°C.

As micrografias apresentadas na Figura 3.19 dizem respeito à amostra IV tratada termicamente entre 650°C e 800°C. Embora os resultados de DRX tenham indicado estruturas amorfas até aos 750°C, é possível observar nas micrografias que algum rearranjo estrutural ocorreu nas amostras, provavelmente, separação de fases vítreas. A formação de uma quantidade abundante de cristais ocorreu após tratamento térmico a 800°C, os quais foram identificados por DRX como pertencentes ao grupo das piroxenas, nomeadamente, silicato de CaMg, diopsido e humite. Com base na intensidade dos picos de DRX e nos resultados de EDS, pode afirmar-se que os cristais de maior dimensão são constituídos por diopsido.

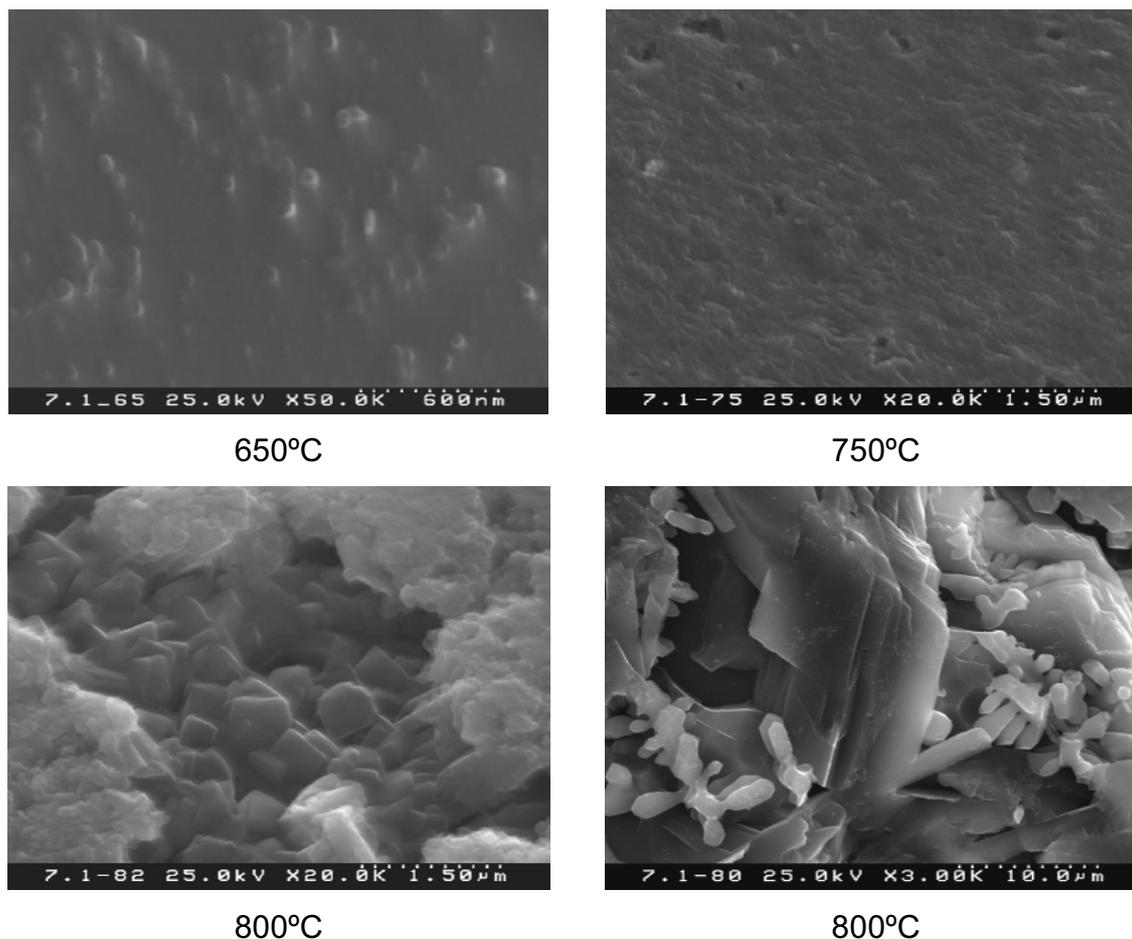


Figura 3.19: Micrografias do vidro IV após tratamentos térmicos a 650°C, 750°C, e 800°C.

As micrografias das Figura 3.20 e Figura 3.21 correspondem aos vidros ceramizados a partir dos vidros V e VP5, respectivamente. Pode observar-se que a 650°C, o vidro V permanece no estado amorfo, de acordo com os resultados de DRX, notando-se uma ligeira tendência para separação de fases vítreas. A 700°C já teve início a precipitação cristais, identificado por DRX como sendo da fase de humite. A 750°C observa-se uma cristalização mais intensa já que ocorreu a formação de novas fases diopsido, pargasite e suanite para além da humite, detectadas por DRX. No caso do vidro VP5 a presença de P_2O_5 causou a 650°C uma separação mais pronunciada de fases vítreas. Este tipo de formações em forma de “amora” já fora antes observado por outros autores ^{[52][53][54][55][56][57][58][59][60][61][62]} em vidros de composições muito diferentes

da presente, tendo sido designadas de estruturas “morulares” ou “mórulas” por Oliveira [52]. O processo de formação das mórulas não está ainda completamente compreendido, existindo diversas opiniões para esse facto. A maioria dos autores atribui a formação das mórulas a diferenças de viscosidade entre as fases separadas. Oliveira [63] atribuiu a sua formação a uma rápida coalescência de gotas isoladas, quase-esféricas, que ocorre durante o arrefecimento do fundido, tendo considerado que esta fase tinha uma estrutura de sílica pura amorfa rica em unidades Q^4 .

No caso dos materiais VP5 não é possível fazer tal afirmação, uma vez que não existem espécies Q^4 detectadas por espectroscopia de Raman. Contudo, o mecanismo de formação das mórulas não fez parte dos objectivos do presente estudo. No entanto, a análise química por EDS revelou a existência de C, Ca, Mg, P, O, F e Si na matriz da composição VP5, ao passo que nas estruturas morulares, os níveis de Si aumentaram substancialmente, enquanto os níveis de Mg e Ca decresceram, como se pode verificar pelos espectros da Figura 3.22. A presença de C deve-se à deposição feita previamente às amostras de modo a poderem ser observáveis por este tipo de microscopia. Note-se que as zonas envolventes das mórulas foram preferencialmente atacadas pelo ácido fluorídrico, uma vez que estas são mais pobres em Si (Figura 3.21).

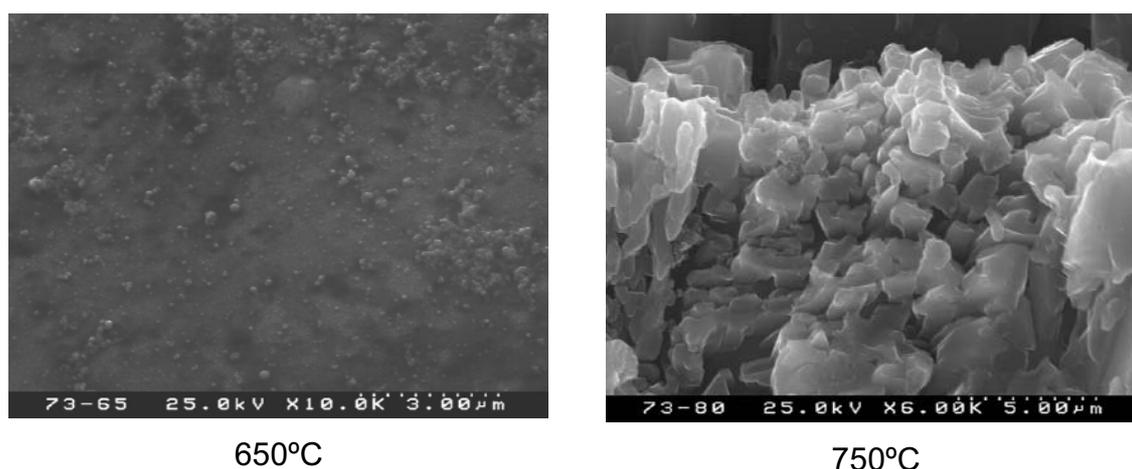


Figura 3.20: Micrografias do vidro V após tratamentos térmicos a 650°C e 750°C.

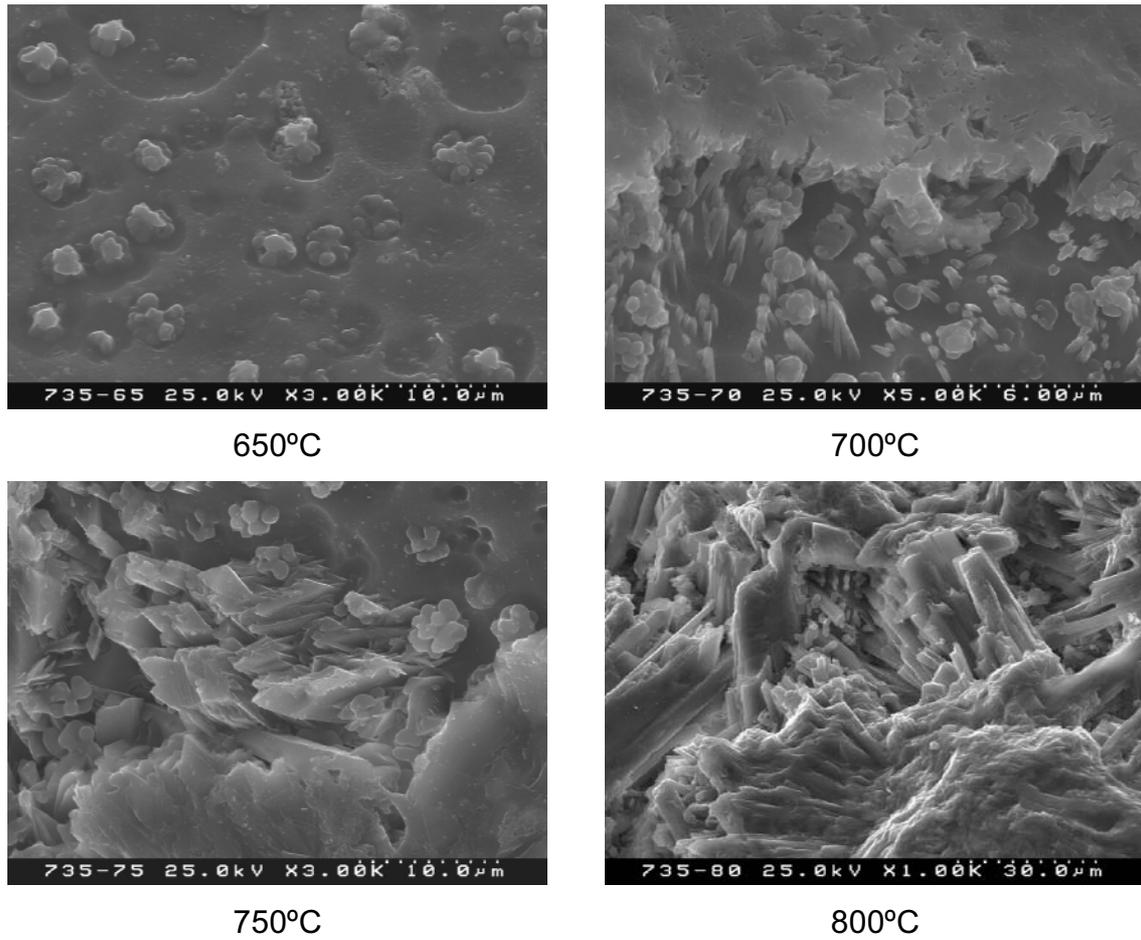
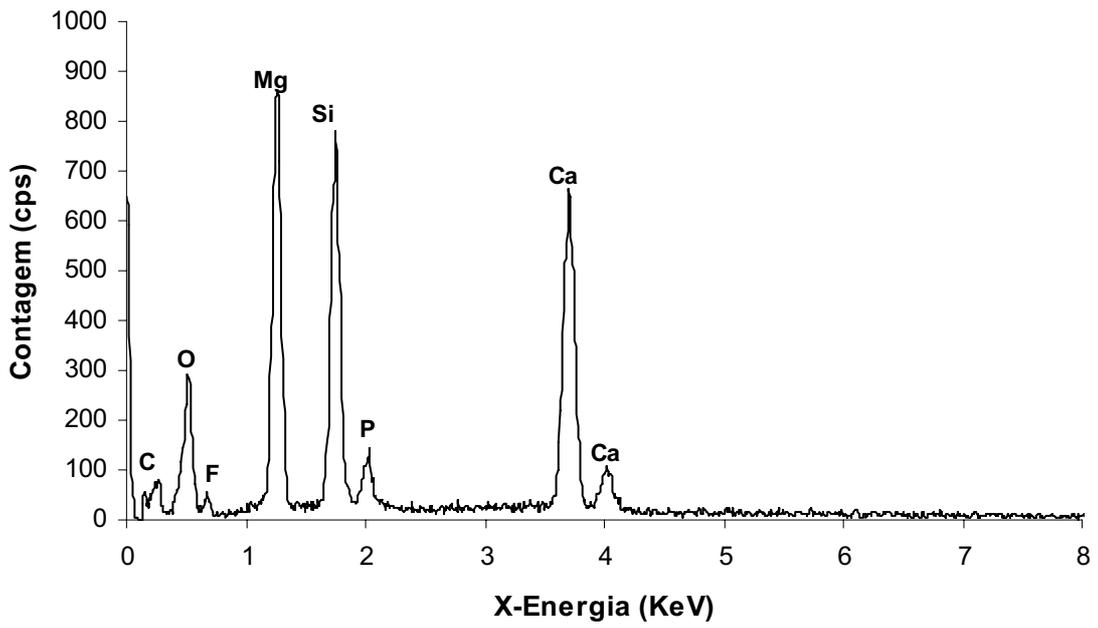
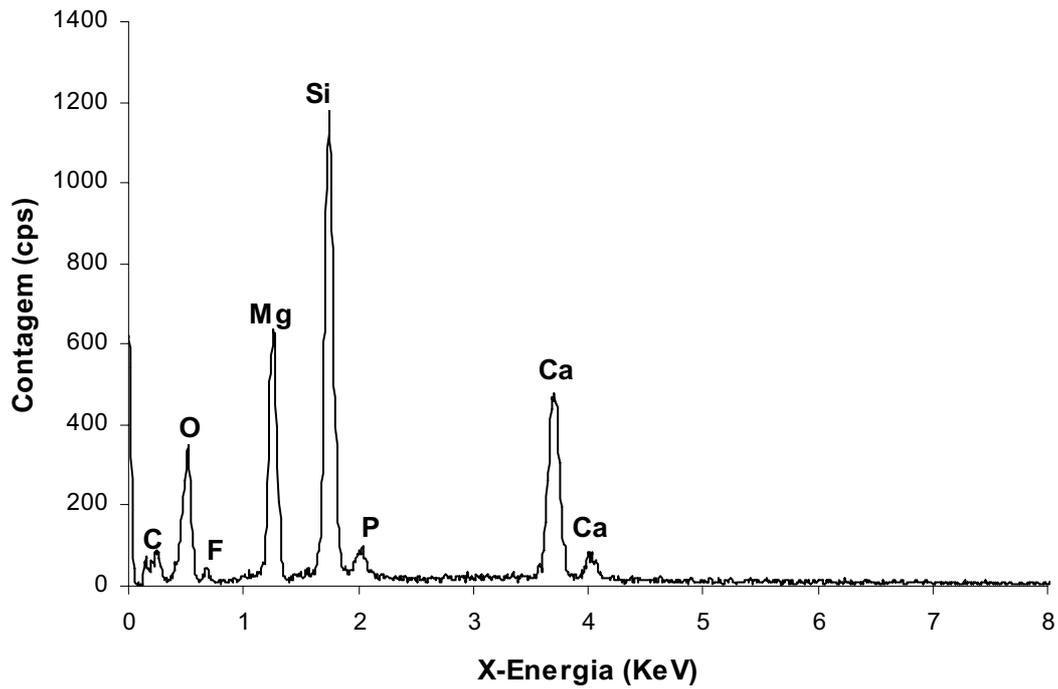


Figura 3.21: Micrografias do vidro VP5 após tratamentos térmicos a 650°C, 700°C, 750°C e 800°C.



(a)



(b)

Figura 3.22: Espectros de EDS: (a) superfície da composição VP5 e (b) estrutura morular presente em VP5, a 650°C.

Tal como no vidro V, a cristalização do vidro VP5 também ocorre a partir dos 700°C, com a formação das fases humite, forsterite, fluorite e diopsido, identificadas por DRX. A 750°C denota-se a forma alongada dos cristais e a 800°C deu-se a sua fusão parcial, não completamente aparente a partir da micrografia, visto a amostra ter sido atacada com ácido fluorídrico para revelação dos cristais.

As Figura 3.23 e Figura 3.24 correspondem às imagens das composições VI e VIP5, respectivamente. Tal como observado para a mostra V, o vidro VI também permanece no estado amorfo até aos 650°C sendo também aparente uma ligeira tendência para separação de fases vítreas. Aos 700°C começam a surgir os primeiros cristais, identificados por DRX como sendo de humite. A 800°C, verifica-se uma extensiva cristalização, sendo a humite a fase principal e o diopsido uma fase minoritária, de acordo com os resultados de DRX.

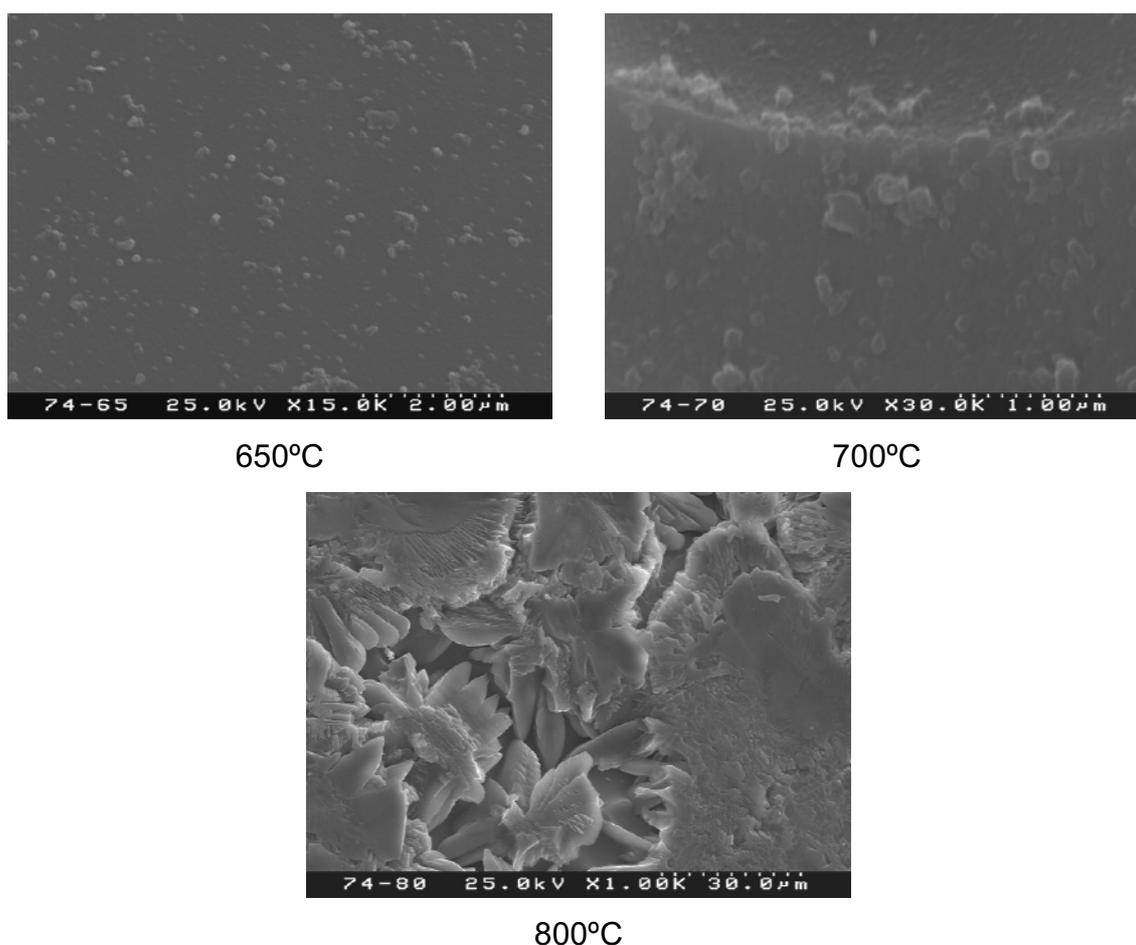


Figura 3.23: Micrografias do vidro VI após tratamentos térmicos a 650°C, 700°C e 800°C.

Nas micrografias correspondentes à amostra VIP5 (Figura 3.24) observa-se a ocorrência de uma extensa separação de fases a 700°C, com o aparecimento das estruturas “morulares” como acima referido.

A 800°C já é notória a formação de fases cristalinas pertencentes ao grupo das piroxenas, nomeadamente, diopsido, borato de Mg, fosfito de B e sílica, conforme identificação feita por DRX. A micrografia da amostra tratada a 800°C sugere que os cristais terão sido nucleados a partir da mórulas.

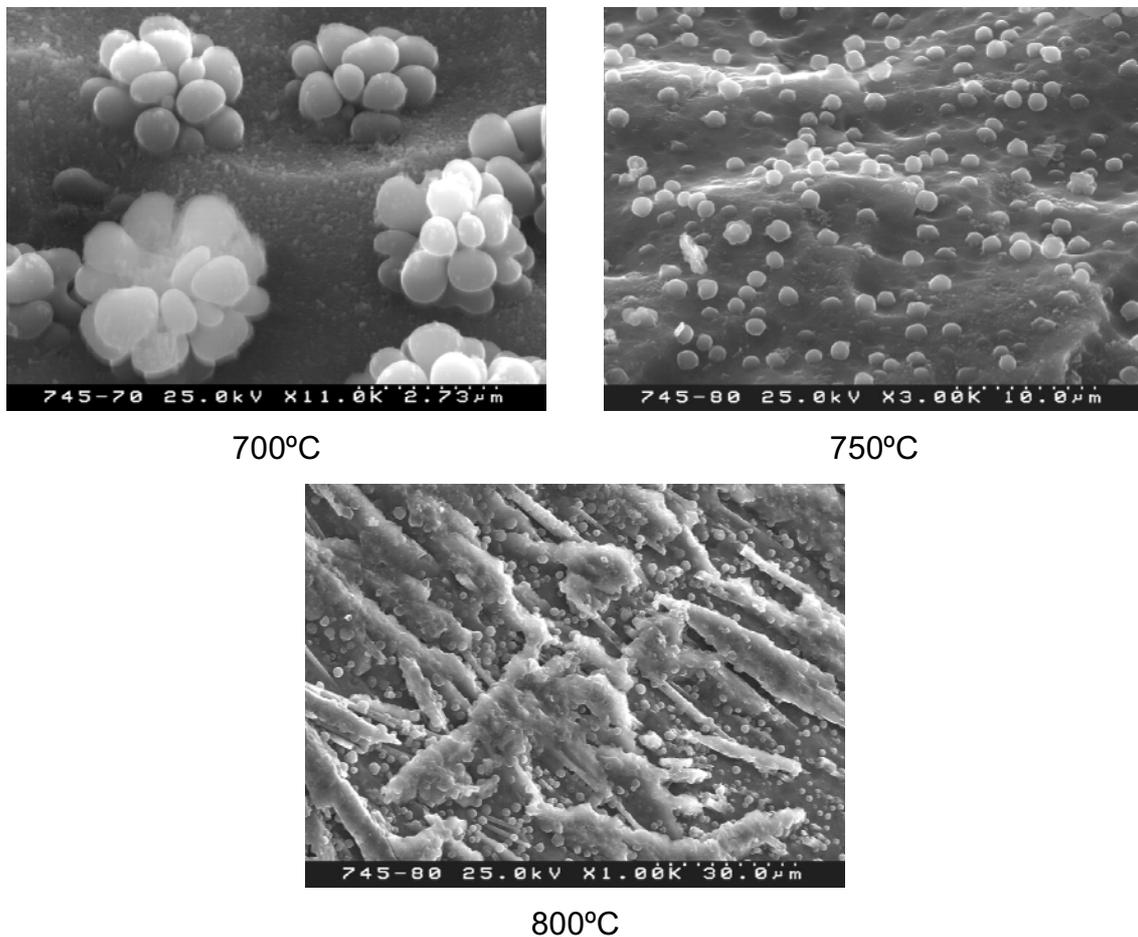


Figura 3.24: Micrografias do vidro VIP5 após tratamentos térmicos a 700°C, 750°C e 800°C.

3.6 Caracterização *in vitro*

O estudo *in vitro* foi realizado com os vidros V, VP5, VI e VIP5 de acordo com o procedimento apresentado na secção 2.2.2.5. As micrografias das Figura 3.25 e Figura 3.26 apresentam as imagens de MEV dos vidros V, VP5, VI e VIP5, antes e depois de imersão em SBF durante 28 dias. Observam-se os efeitos da separação de fases nos vidros, após a imersão na solução SBF, resultante da dissolução do vidro. Nas micrografias dos vidros VP5 e VIP5, é notória a presença da estrutura morular, (acima discutida) após imersão na solução SBF.

A visualização da microestrutura dos vidros V, VP5, VI e VIP5 antes e depois da imersão durante 28 dias em SBF, permitiu afirmar que estes não eram bioactivos, uma vez que não se deu a formação de uma camada rica em Ca-P encontrada, por exemplo, por Oliveira ^[63] (Figura 3.27).

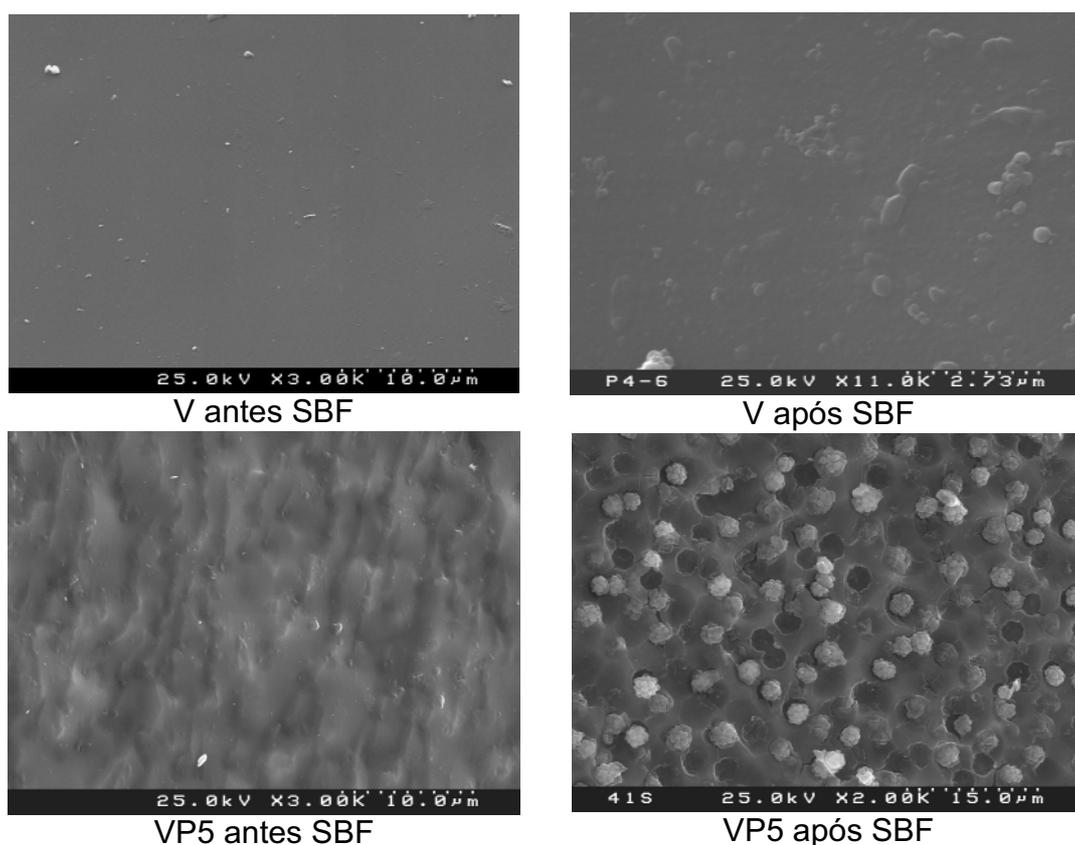


Figura 3.25: Micrografias dos vidros V e VP5 antes e após imersão durante 28 dias em SBF.

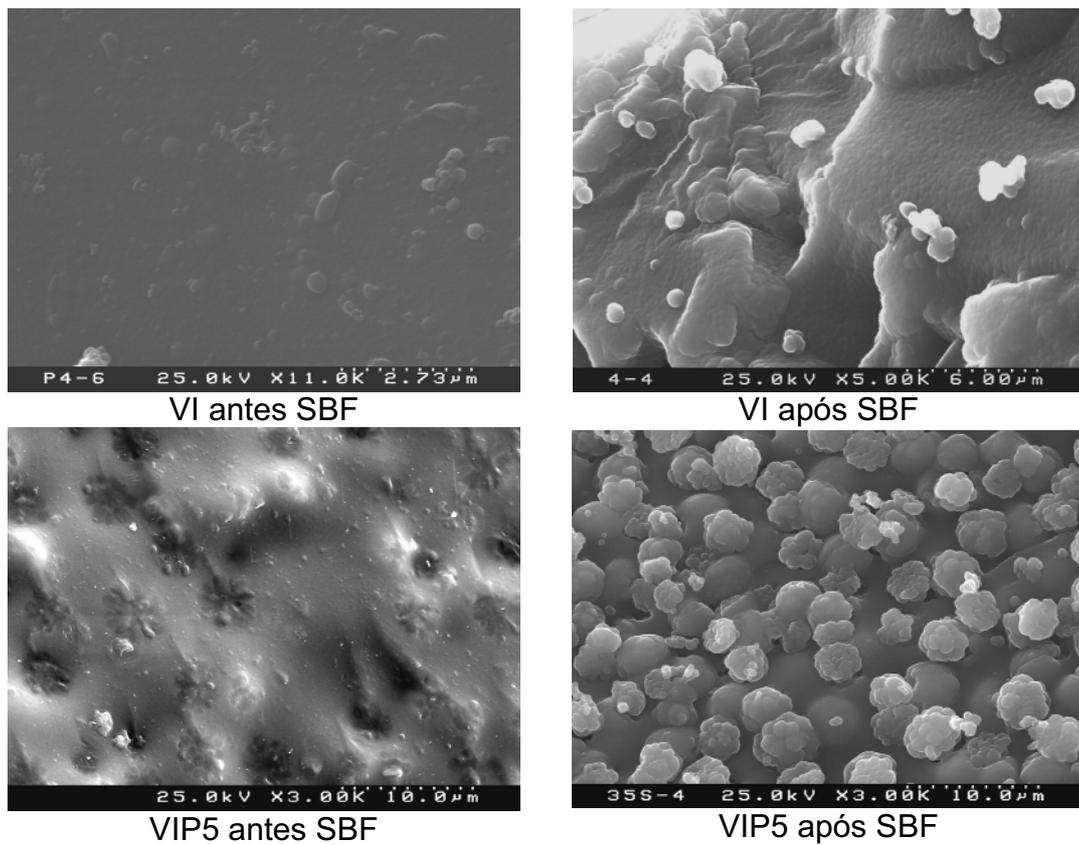


Figura 3.26: Micrografias dos vidros VI e VIP5 antes e após imersão durante 28 dias em SBF.

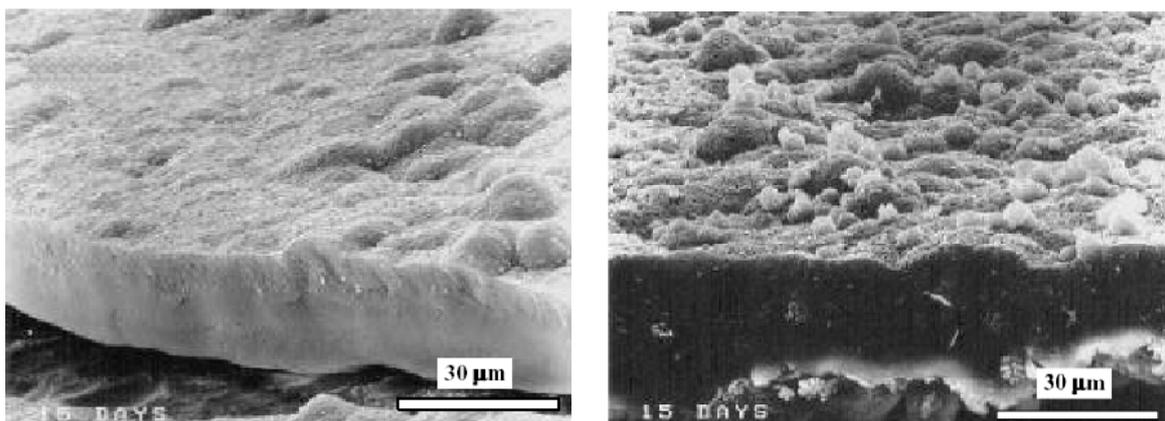


Figura 3.27: Micrografias de dois vidros que apresentam a formação de uma camada rica em Ca-P após 15 dias de imersão em SBF ^[63].

3.7 Caracterização mecânica

3.7.1 Ensaio de resistência mecânica à flexão

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão apresentam-se no gráfico da Figura 3.28. Analisando o gráfico, verifica-se que a substituição parcial de 50% molar do Al por B na composição I resultou um aumento significativo da resistência mecânica da composição II, mas que um grau de substituição superior (75% molar na composição III) resultou num decréscimo relativamente à composição II. Esta tendência foi, contudo, de novo invertida com a incorporação adicional de Li em substituição parcial de Mg na composição IV, a qual se apresenta como a mais resistente do ponto de vista mecânico.

A substituição total de Al por B, acompanhada da substituição parcial de Mg por Li na composição V resultou numa redução drástica da resistência mecânica para cerca de 1/3.

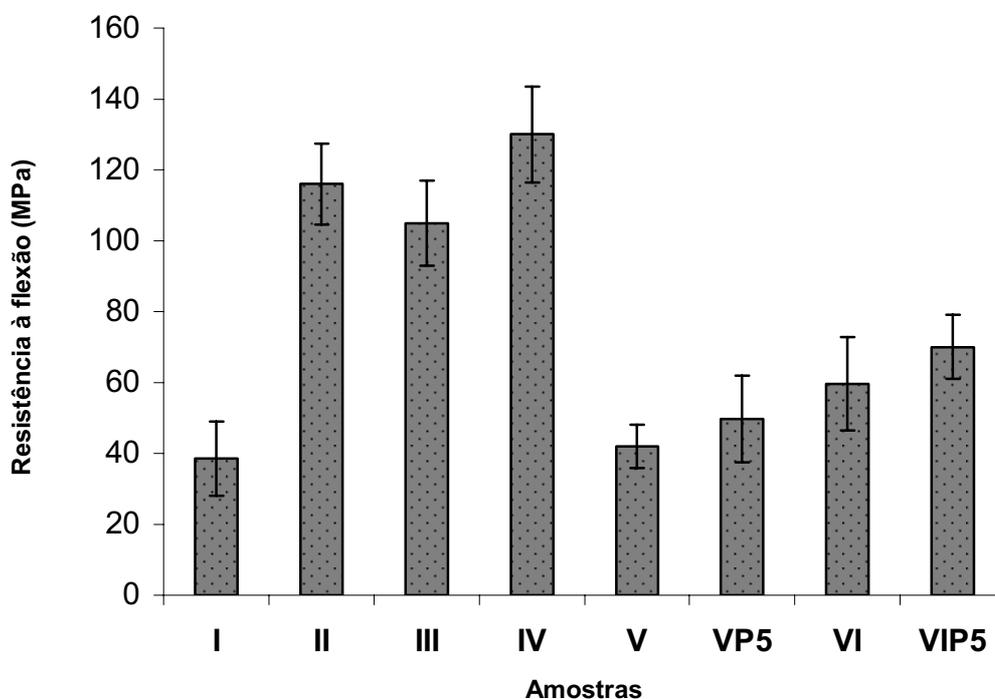


Figura 3.28: Resistência mecânica à flexão dos vitro-cerâmicos.

O efeito foi um pouco menos pronunciado na composição VI sem incorporação de Li. Por outro lado, a incorporação de P, nos vidros V e VI, causou melhorias na resistência mecânica à flexão em comparação com os vitro-cerâmicos de partida VP5 e VIP5. Vale a pena realçar o facto de todas as formulações estudadas, derivadas da mica de cálcio, apresentarem melhor desempenho mecânico do que esta composição base.

3.7.2 Microdureza Vickers

Na Figura 3.29 apresentam-se as medidas de microdureza Vickers dos vidros e dos vitro-cerâmicos tratados termicamente a 800°C.

Os valores de microdureza indicam que esta aumenta após cristalização dos vidros, o que significa que as fases formadas são geralmente mais duras do que os vidros mãe.

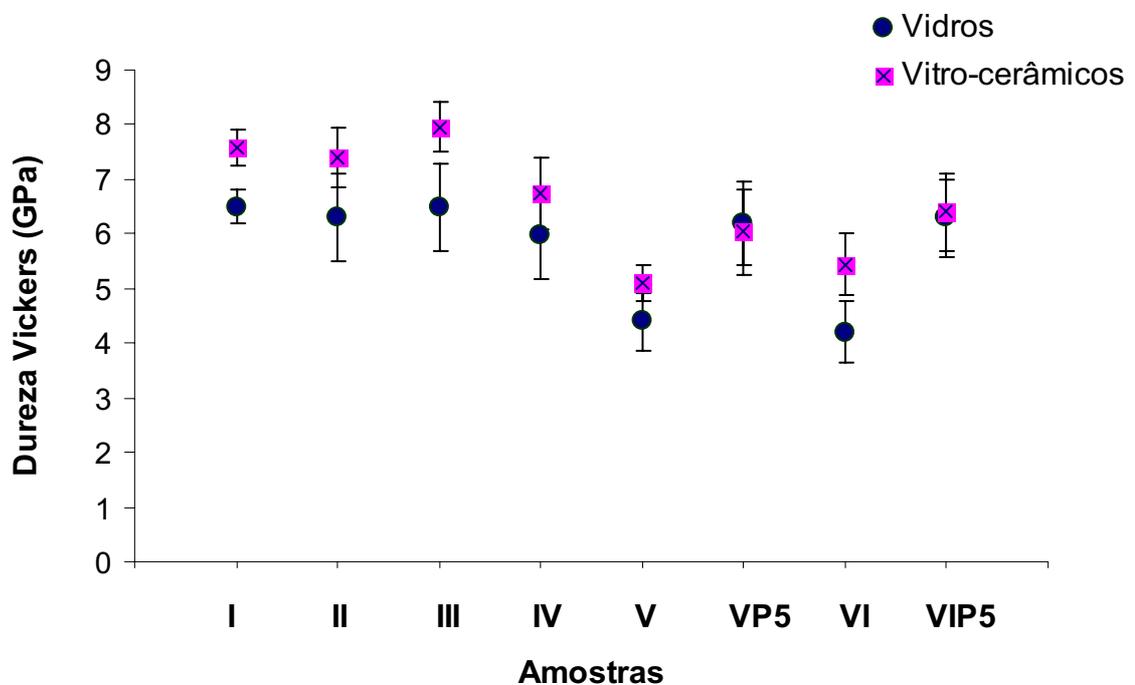


Figura 3.29: Valores de microdureza Vickers dos vidros e vitro-cerâmicos.

Esta evolução era esperada uma vez que os átomos se rearranjam em estruturas mais densas e regulares. As exceções são os vitro-cerâmicos, VP5 e VIP5 que apresentam valores de microdureza aproximadamente iguais às dos vidros mãe. O vitro-cerâmico III é aquele que apresenta um aumento mais acentuado da microdureza provavelmente devido à presença conjunta de Al e de B, e do eventual efeito da chamada anomalia bórica, isto é, na capacidade do B para se apresentar em coordenações triangulares e em coordenações tetraédricas ^[29]. A coordenação tetraédrica, preferida do Al, justifica os maiores valores de dureza dos vidros com Al. A ausência de Al₂O₃ nos vitro-cerâmicos V e VI explica, pelo menos em parte, os seus valores de dureza mais baixos. A presença de Li no vitro-cerâmico V também deverá concorrer para o facto de ser este o que apresenta o valor de microdureza mais baixo ^[29].

3.8 Durabilidade química

Na Tabela 3.3 sumarizam-se os resultados dos testes de durabilidade química dos vitro-cerâmicos após imersão em 4% de ácido acético a 80°C, durante 16h.

Tabela 3.3: Durabilidade química dos vitro-cerâmicos segundo procedimentos normalizados.

Vitro-cerâmicos	Perda de massa (mg/cm ²)
I _ 900°C	20
II _ 900°C	15
III _ 900°C	12
IV _ 800°C	16
V _ 800°C	22
VP5 _ 800°C	17
VI _ 800°C	10
VIP5 _ 800°C	9

Analisando as perdas de massa em função da área inicial das amostras denota-se que a presença de B (II, III e VI) aumenta a resistência química talvez devido à formação de coordenações tetraédricas e triangulares do B. A presença de íons alcalinos, como o Li, tem um efeito oposto ao do B, reduzindo a resistência química dos materiais vitro-cerâmicos ^[29]. Por outro lado, a introdução de P nos vidros V e VI, resultou em vitro-cerâmicos mais resistentes quimicamente comparados com os das composições iniciais sem P.

Obviamente que a resistência ao ataque químico não é apenas uma função da composição química global dos materiais, mas também depende do tipo de fases cristalinas formadas. Por exemplo, sabe-se que as piroxenas cristalizam rapidamente ^{[27][28]}. Isto pode ajudar a explicar os menores valores de perda de massa dos vitro-cerâmicos III, VI e VIP5, os quais são ricos em fases do grupo das piroxenas.

3.9 Aspecto visual

As composições I, II deram origem a vidros brancos transparentes, enquanto que as composições III, IV, V e VI deram origem a vidros transparentes com uma leve coloração amarelada. Após tratamentos térmicos a 700°C e 750°C surgiu uma leve opacidade nas amostras, passando os mesmos a exibir uma cor branca opaca após tratados termicamente a 800°C. Acima dos 800°C ocorreu fusão parcial e deformação dos vidros IV, V, VP5, VI e VIP5.

A Tabela 3.4 apresenta o aspecto visual, e a cor das amostras quantificada através do método Lab (descrito no anexo A1) dos vidros e dos vitro-cerâmicos que revelaram melhores características.

Tabela 3.4: Aspecto visual dos vidros e vitro-cerâmicos.

Vidros		Cor	Vitro-cerâmicos		Cor
I		L=43,67 a=-1,88 b=7,48	I_900°C		L=88,14 a=-6,01 b=8,74
II		L=44,43 a=2,26 b=22,14	II_900°C		L=88,59 a=-8,05 b=10,67
III		L=43,71 a=3,01 b=18,78	III_900°C		L=89,00 a=-8,30 b=10,27
IV		L=48,09 a=1,52 b=22,24	IV_850°C		L=61,17 a=-3,07 b=10,43
V		L=43,41 a=3,74 b=15,60	V_800°C		L=84,15 a=-5,84 b=10,87
VP5		L=82,41 a=-7,40 b=15,82	VP5_800°C		L=86,62 a=-7,06 b=12,70
VI		L=43,05 a=3,63 b=13,68	VI_800°C		L=59,58 a=-3,79 b=19,26
VIP5		L=82,7 a=-6,73 b=16,25	VIP5_800°C		L=76,06 a=-3,83 b=13,58

3.10 Composição IVR

Como referido acima, secção 3.1 e discutido na secção 3.7, a composição IV com substituições parciais de Al por B e de Mg por Li, foi a que apresentou propriedades mecânicas mais promissoras. Esta composição foi por isso seleccionada como ponto de partida para derivar uma outra composição (IVR) potencialmente mais barata, na qual o Li foi introduzido através de uma rocha natural. Consequentemente, esta composição incorpora outros óxidos não considerados nas composições anteriores, cujo efeito nas propriedades finais dos vidros e vitro-cerâmicos se pretendeu também avaliar.

3.10.1 Propriedades da rocha

A rocha, à base de Li, é proveniente de Covas de Barroso, Norte de Portugal e foi cedida pelo Centro de Geologia da Universidade do Porto. A sua composição mineralógica é espodumena, feldspato de KNa, mica e quartzo e a sua composição química encontra-se na Tabela 2.3 do Capítulo 2.1.

A curva de distribuição do tamanho de partícula da rocha ilustrada na Figura 3.30 mostra uma distribuição de partículas que varia entre 0,1 e 30 μm . A avaliação da distribuição do tamanho de partícula da rocha foi feita no equipamento Coulter LS 230 existente no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro.

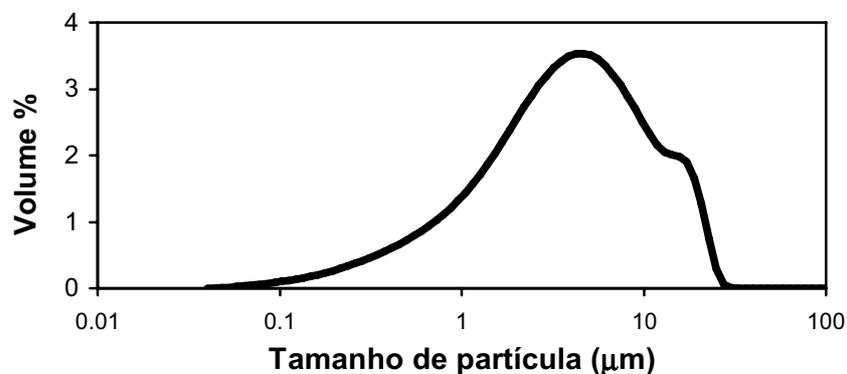


Figura 3.30: Distribuição do tamanho de partícula da rocha.

3.10.2 Vidro e vitro-cerâmico IVR

O vidro IVR foi preparado usando as seguintes matérias-primas: rocha de Li, H_3BO_3 , CaF_2 e $4MgCO_3 \cdot Mg(OH) \cdot 5H_2O$ (Tabela 2.3), seguindo as condições descritas no fluxograma da Figura 2.1, Capítulo 2.

Na Figura 3.31 ilustram-se os comportamentos dilatométricos dos vidros IVR e IV. As temperaturas de transição vítrea e de amolecimento para o vidro IVR são, respectivamente, $566^\circ C$ e $609^\circ C$. Denota-se que os valores destas temperaturas não sofreram alterações significativas, à excepção de um ligeiro decréscimo de T_g com a incorporação da rocha à composição IV. Contudo, o coeficiente de dilatação térmica diminuiu significativamente de $9,65 \times 10^{-6} K^{-1}$ para $8,7 \times 10^{-6} K^{-1}$.

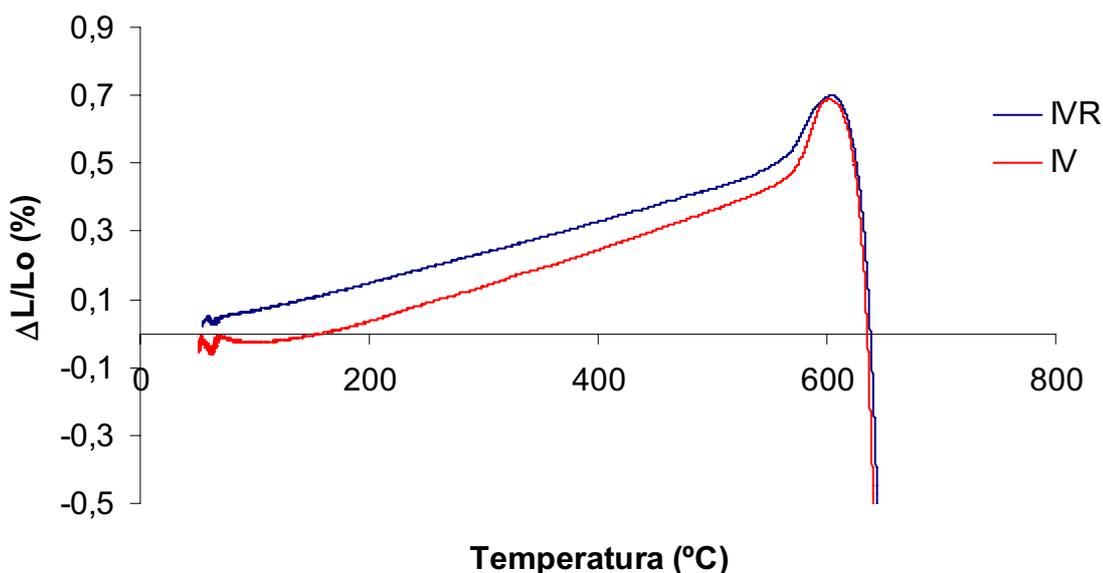


Figura 3.31: Comparação das curvas dilatométricas dos vidros IV e IVR.

As curvas de ATD dos vidros IVR e IV apresentam-se na Figura 3.32 onde são observados os picos exotérmicos de cristalização. Registou-se, para o vidro IVR, o primeiro pico a $667^\circ C$. Verifica-se que estas temperaturas decrescem com a incorporação da rocha na composição IV, o que seria de esperar uma vez que esta incorporação implica um aumento da quantidade de fundentes.

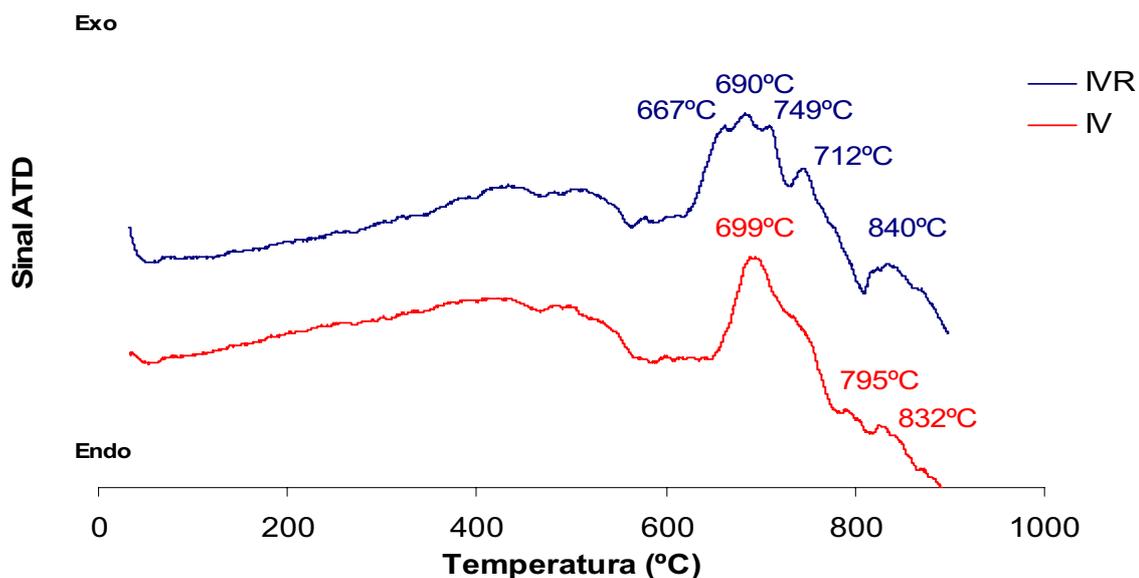
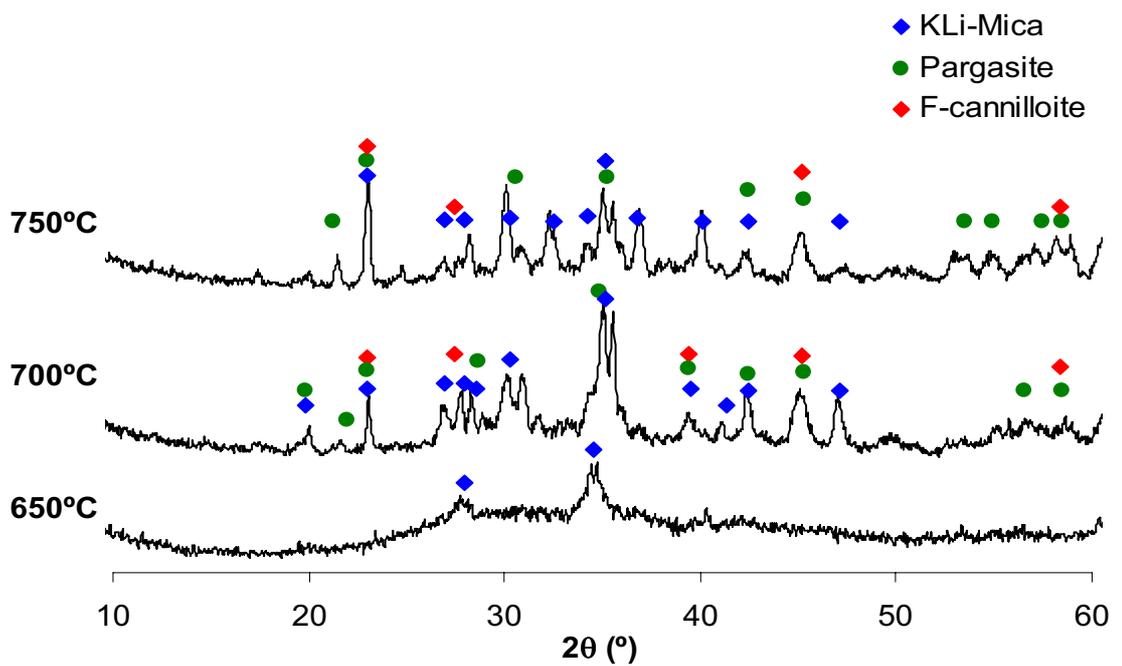


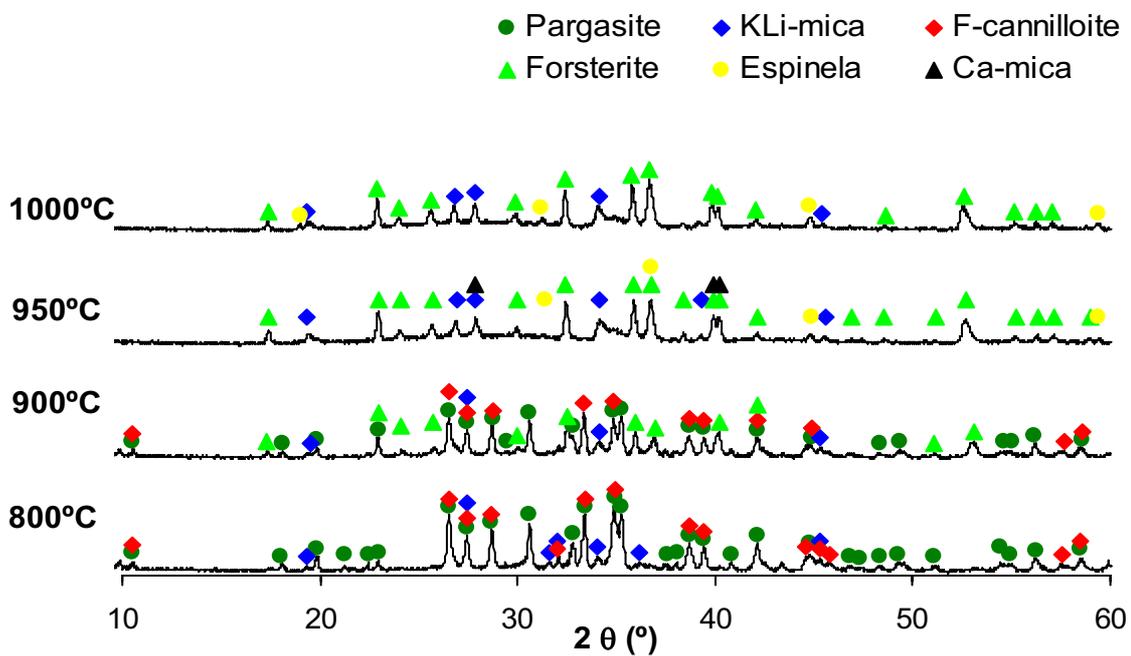
Figura 3.32: Comparação das curvas de ATD dos vidros IV e IVR.

A Figura 3.33 apresenta as fases cristalinas formadas após tratamento térmico de 650°C até 1000°C, durante 1 h.

A análise dos resultados de DRX da Figura 3.33 mostra que nas amostras ceramizadas até 800°C se formaram duas fases cristalinas pertencentes ao grupo das anfíbulas, nomeadamente a pargasite e F-cannilloite $\text{Ca}_3(\text{Mg}_4\text{Al})\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{22}\text{F}_2$ (JCPDS nº49-1871), e uma outra fase KLi-mica $\text{K}_{0.86}\text{Mg}_{2.31}\text{Li}_{0.69}\text{Al}_{0.16}\text{Si}_{3.84}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (JCPDS nº73-2345) de maior estabilidade térmica. Com efeito, esta fase é a primeira a ser formada, tendo sido identificada já a 650°C, 17°C abaixo da temperatura correspondente ao primeiro pico exotérmico de ATD, permanecendo mesmo após tratamento térmico a 1000°C. A precipitação das fases pargasite e F-cannilloite ocorreu a 700°C. A formação da fase cristalina forsterite foi identificada nas amostras tratadas termicamente a 900°C. A partir desta temperatura a intensidade dos picos de DRX das anfíbulas decresceu gradualmente.



(a)



(b)

Figura 3.33: Diffractogramas dos vitro-cerâmicos obtidos a partir da composição IVR a várias temperaturas (indicadas) compreendidas nos seguintes intervalos: (a) de 650°C a 750°C; (b) de 800°C a 1000°C.

No intervalo de temperaturas entre os 900°C e 950°C ocorreram transformações apreciáveis de fases cristalinas. Em particular, a fase de mica de Ca $\text{CaMg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$ (JCPDS n°25-155) e a espinela MgAl_2O_4 (JCPDS n°99-98) desenvolveram-se à custa das fases das anfíbulas, tendência que se manteve à temperatura de 1000°C. Todavia, a fase KLi-mica revelou uma boa estabilidade até 1000°C. Uma observação mais cuidada dos espectros de 950°C e 1000°C, entre os 20° e os 35°, revela a presença de fase vítrea.

A Tabela 3.5 mostra a influência da temperatura de cristalização na densidade aparente dos vidros e dos vitro-cerâmicos IV e IVR. Verifica-se que, na composição IVR, a densidade aparente aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Note-se ainda que a densidade dos vitro-cerâmicos IVR decresce ligeiramente após tratamento térmico a 900°C, devido ao aumento de fase vítrea detectada por DRX a partir desta temperatura. Relativamente à amostra IV regista-se um pequeno aumento dos valores da densidade, o que seria de esperar uma vez que a incorporação de iões alcalinos dá lugar a uma maior concentração de massa e a consequente, densificação.

Tabela 3.5: Evolução da densidade aparente em função da temperatura de cristalização das composições IV e IVR.

Temperatura (°C)	20	650	700	750	800	850	900	950	
Densidade aparente (g/cm ³)	2,855	2,878	2,930	2,918	2,977	2,976	2,943	2,865	IVR
	2,804	2,811	2,815	2,875	2,874	2,870	2,866	2,843	IV

A Figura 3.34 apresenta micrografias de MEV do vidro IVR tratadas termicamente de 650°C até 1000°C.

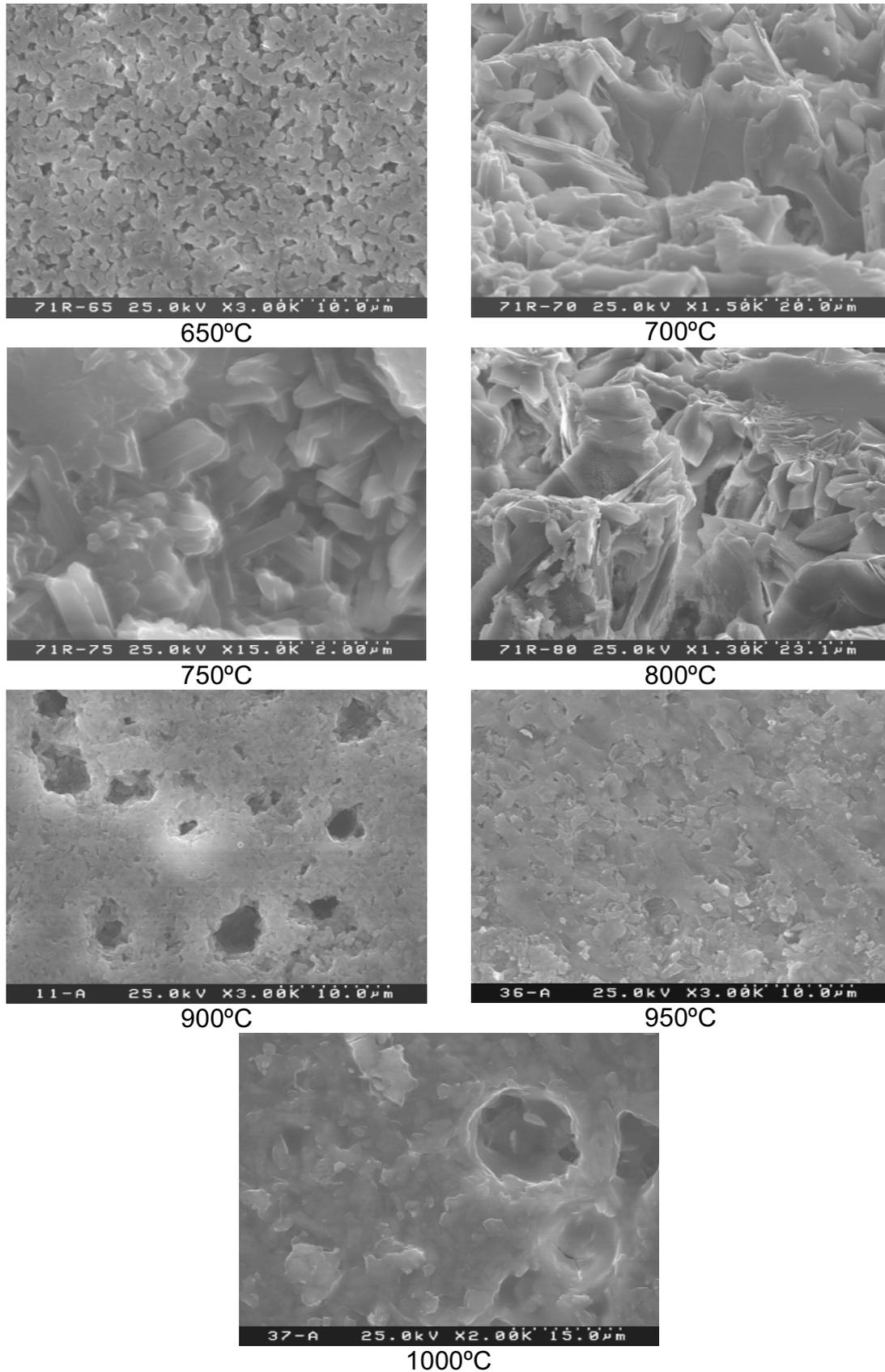


Figura 3.34: Imagens de MEV do vidro IVR tratado termicamente a 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 900°C, 950°C e 1000°C.

Pela análise da Figura 3.34 observa-se que a 650°C já ocorreu algum rearranjo da estrutura, tendo a fase KLi-mica sido a única detectada por DRX após tratamento a esta temperatura. O aumento do grau de cristalização após tratamento térmico a 700°C, devido à formação das novas fases cristalinas pargasite e F-cannilloite é bem evidente. A 750°C e a 800°C observam-se os cristais característicos destas fases. É de salientar um considerável aumento de fase vítrea a partir dos 900°C, caracterizada, por exemplo, pela evolução da forma dos poros para uma geometria esférica a 1000°C, contribuindo assim para uma redução da densidade e para a deformação dos vitro-cerâmicos a temperaturas mais elevadas. Estes resultados estão em bom acordo com os de DRX que também apontam para a presença de fase vítrea.

A Tabela 3.6 resume as propriedades obtidas para as amostras IV e IVR. Verifica-se que a incorporação da rocha de Li na composição IV levou ao decréscimo da resistência mecânica à flexão, enquanto a microdureza se manteve praticamente inalterada. A resistência ao ataque químico diminuiu, tendo a perda de massa sofrida pela amostra passado de 16 mg/cm² no caso do vitro-cerâmico IV, para 21 mg/cm² no caso do vitro-cerâmico IVR. Esta variação era de esperar visto a composição IVR ser mais rica em óxidos alcalinos (Li, K e Na) comparada com a IV.

Tabela 3.6: Comparação das propriedades das amostras IV e IVR.

Propriedades	IVR	IV
Tg (°C)	566	570
Ta (°C)	609	608
α (10 ⁻⁶ K ⁻¹) (100-400°C)	8,71	9,65
Resistência mecânica à flexão (MPa)	90±2	127±0,9
Microdureza Vickers (GPa)	6,1±0,8	6,7±1,3
Perda de massa (mg/cm ²)	21	16

Após vazamento, o vidro IVR era transparente, sem evidência de cristalização. Após o recozimento realizado a 550°C para aliviar as tensões internas, deu-se uma leve opacidade, que se manteve até aos 700°C (Figura 3.35 (a)). A 800°C, o vitro-cerâmico transformou-se num material branco translúcido (Figura 3.35 (b)). O tratamento térmico a 900°C não causou alterações significativas à excepção de uma aparência brilhante na superfície. Acima de 950°C houve formação de bolhas e a 1000°C ocorreu fusão parcial e deformação da amostra.

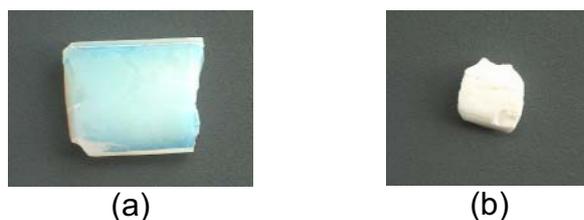


Figura 3.35: Aspecto visual do (a) vidro e (b) do vitro-cerâmico, resultantes da composição IVR.

3.11 Discussão geral

Após a análise e discussão parcial dos diferentes resultados obtidos ao longo deste estudo, parece apropriado tentar uma discussão mais generalizada procurando relacionar as composições de partida com as propriedades dos materiais delas derivados, e fazer um balanço global considerando em que medida os objectivos inicialmente propostos foram ou não atingidos.

Os ensaios de dilatométrica revelaram que o comportamento dilatométrico bem como o coeficiente de dilatação térmica dos vidros se mostraram pouco sensíveis às variações composicionais testadas. As diferenças mais notórias verificaram-se ao nível das temperaturas T_g e T_a que diminuíram com a substituição parcial ou total de Al por B e de Mg por Li, resultando em vidros mais fusíveis (a temperatura baixou de cerca de 1550°C no vidro I, para cerca de 1350°C nas outras composições).

Os ensaios de ATD mostraram que o vidro I é o que apresenta um valor de T_g mais elevado, requerendo por isso uma temperatura de cristalização mais elevada também. Em contrapartida, o vidro IV com os maiores níveis de substituição (de Mg por Li e de Al por B) é aquele que apresenta os valores mais baixos de T_g , T_n , e T_c .

Os resultados de espectroscopia de Raman indicaram que a presença de Al nos vidros levou à formação de unidades Q^1 , Q^2 e Q^3 do silício e de ligações AlO_4^- , não sendo detectadas unidades Q^4 nem vibrações das unidades octaédricas AlO_6^{3-} . Os vidros com B incorporado na sua composição mostraram bandas extras devidas à versatilidade do B em termos de capacidade de coordenação em unidades triangular BO_2O^- ou tetraédricas BO_4 . Verificou-se ainda que a presença de Li não causou alterações significativas a nível estrutural, enquanto que a presença de P favoreceu a formação de unidades isoladas de coordenação tetraédrica do tipo PO_4^{4-} .

Os resultados de difracção de raios-X mostraram-se em concordância com os resultados obtidos por ATD e por espectroscopia de Raman. Verificou-se que a formação da fase cristalina da mica pertencente ao grupo da margarite (xantofilite) ocorreu apenas na composição I após tratamento térmico a $800^\circ C$, uma vez que esta composição se baseia na mica de Ca. Este facto parece estar relacionado com a chamada anomalia bórica ^[29]. Os iões de B formam coordenações tetraédricas fortalecendo a estrutura, mas esgotados os oxigénios, os restantes iões de B coordenam-se triangularmente entre si e a estrutura enfraquece. A substituição total ou parcial de Mg por Li e de Al por B na composição da mica de Ca levou à formação de variadas fases, tais como, inossilicatos (piroxenas que se formam de unidades Q^2 , e anfíbolos) e nesossilicatos (humite e forsterite). No caso do vidro II formou-se também o feldspato de Ca (anortite), para além das outras fases. Os vitro-cerâmicos com P_2O_5 na sua composição, VP5 e VIP5, apresentaram fases variadas tais como, borato de Mg, fosfito de B, sílica e CaF_2 , para além do diopsido.

A substituição parcial ou total de Mg por Li e de Al por B levou a um decréscimo, não muito acentuado, da densidade aparente. Verificou-se ainda um aumento inicial da densidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico até valores máximos que dependem da composição dos vidros, seguido de uma tendência decrescente para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, devido a uma crescente vitrificação dos vitro-cerâmicos. Verificou-se que o vidro e o vitro-cerâmico resultantes da composição I são os que apresentam os maiores valores de densidade, devido à formação da fase da mica (xantofilite).

A microscopia electrónica de varrimento revelou que os vidros estudados têm uma tendência geral para a separação de fases líquidas. No caso particular das composições incorporando P, VP5 e VIP5, uma das fases separadas apresentava-se na forma de mórulas, de composição mais rica em Si do que a matriz do vidro.

A resistência mecânica à flexão foi melhorada com as substituições, parciais ou totais, de Mg por Li e de Al por B na composição base, sendo o vitro-cerâmico IV, com o maior número de substituições, aquele que apresentou uma resistência mecânica à flexão mais elevada. Verificou-se ainda que a presença de B produziu vitro-cerâmicos mais resistentes à flexão, contrariamente ao observado nos vitro-cerâmicos incorporando Li. Deve, contudo, referir-se que os resultados de resistência mecânica à flexão foram obtidos a partir de provetes preparados a partir de pós de fritas, e não a partir dos vidros monolíticos como foi o caso das amostras testadas nos outros ensaios. Fica pois, por esclarecer qual dos dois métodos de preparação poderia conduzir a valores de resistência mecânica à flexão mais elevados.

O efeito das substituições testadas na dureza dos materiais vítreos e vitro-cerâmicos apresentou uma evolução bem diferente da observada no caso da resistência à flexão. Com efeito, a composição base (I) que apresentou o pior desempenho em termos de resistência à flexão é das que apresenta os melhores valores de microdureza, acompanhada de perto pelas composições II e III (a mais

dura de todas). Os valores de microdureza diminuem depois gradualmente da composição III até à VI, sendo os vitro-cerâmicos geralmente mais duros do que os respectivos vidros mãe.

Em geral, a durabilidade química dos vitro-cerâmicos foi melhorada com a substituição parcial de Al por B e de Mg por Li, excepto no caso da amostra V, onde foi verificado um decréscimo desta propriedade devido à substituição total de Al por B e à incorporação de Li em substituição parcial por Mg. Verificou-se ainda que a substituição parcial ou total de Al por B causou um aumento significativo nos valores da durabilidade química, tendo sido registado o melhor caso na completa substituição de Al por B.

A título de comparação com os materiais Dicor®, pode afirmar-se que as composições estudadas apresentaram densidades semelhantes, enquanto os coeficientes de dilatação térmica dos vitro-cerâmicos são superiores. O vitro-cerâmico IV foi aquele que apresentou uma resistência mecânica (127 MPa) equiparada à dos Dicor® (138-152 MPa), seguido das composições II e III. Todavia, os valores de microdureza encontrados para os vitro-cerâmicos estudados são bastante superiores aos requeridos para os materiais usados em implantes dentários (~3 GPa)^[64]. Estas diferenças apontam para a necessidade de estudos suplementares com vista a adequar melhor os valores de dureza dos materiais vitro-cerâmicos para aplicações em medicina dentária.

A incorporação da rocha natural à base de Li na composição IV não alterou de forma sensível as temperaturas de transição vítrea e de amolecimento mas resultou num decréscimo da temperatura de cristalização, bem como do coeficiente de dilatação térmica. As fases cristalinas passaram a formar-se a uma temperatura muito mais baixa (650°C) quando comparada com a requerida para a composição IV (800°C). O vitro-cerâmico IVR tem uma densidade superior e uma dureza mais baixa comparada com os IV e, portanto mais próxima da requerida para aplicações em medicina dentária, embora a resistência mecânica à flexão tenha também variado de forma desfavorável (decrecido). Por outro lado, esta

composição é relativamente barata e apresenta algum potencial, devendo por isso ser objecto de estudos suplementares.

4 Conclusões

Os resultados experimentais mostraram que os íons Li, Na, K e B, ainda que em pequenas quantidades, promovem separação de fases na matriz vítrea e que as fases segregadas favorecem a nucleação das fases cristalinas. Contudo, os vidros estudados apresentaram algumas peculiaridades no que respeita à natureza das fases cristalizadas a diferentes temperaturas, bem como nas propriedades finais dos vitro-cerâmicos resultantes.

A substituição, parcial ou completa, de Mg por Li e de Al por B baixou as temperaturas de transição vítrea, de amolecimento e de cristalização dos vidros permitindo a obtenção dos vitro-cerâmicos a temperaturas de fusão mais baixas (de cerca de 1550°C no vidro I, para cerca de 1350°C nas outras composições) e tempos de fusão mais curtos, sendo os efeitos mais notórios nos materiais com os maiores níveis de substituição.

Os vidros apresentaram unidades Q^1 , Q^2 , e Q^3 do silício, e ligações AlO_4^- na presença de Al. A substituição parcialmente ou total do Al por B resultou também em unidades triangulares $B_2O_3^-$ e tetraédricas $B_4O_4^-$, para além de todas as outras unidades já referidas acima. Verificou-se ainda que a presença de Li não causou alterações significativas a nível estrutural, enquanto que a presença de fósforo

favoreceu a formação de unidades isoladas de coordenação tetraédrica do tipo PO_4^{4-} .

A formação da mica de Ca, como fase principal, só ocorreu na composição I, tendo sido atribuída à presença de B nos restantes materiais, nomeadamente à versatilidade deste elemento em apresentar coordenações tetraédricas e triangulares. A substituição, total ou parcial, de Mg por Li e de Al por B na estequiometria da composição da mica de Ca levou à formação de outras fases, tais como, inossilicatos (piroxenas e anfíbolos), nesossilicatos (humite e forsterite) e, na composição II, feldspato de Ca (anortite) para além das outras fases. Os vitro-cerâmicos com P_2O_5 na sua composição apresentaram fases variadas tais como, borato de Mg, fosfito de B, SiO_2 e CaF_2 , para além do diopsido.

A substituição, parcial ou completa, de Mg por Li e de Al por B levou a um decréscimo, não muito acentuado, da densidade aparente. Verificou-se ainda um aumento inicial da densidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico até valores máximos que dependem da composição dos vidros, seguido de uma tendência decrescente para temperaturas de tratamento térmico mais elevadas, devido a um teor crescente de fase vítrea dos vitro-cerâmicos. Verificou-se que o vidro e vitro-cerâmico resultantes da composição I foram os que apresentaram os maiores valores de densidade.

A resistência mecânica à flexão foi melhorada com a substituição, parcial ou completa, de Mg por Li e de Al por B na composição base, sendo o vitro-cerâmico com o maior número de substituições, aquele que apresentou uma resistência mecânica à flexão mais elevada. Verificou-se ainda que a presença de B produziu vitro-cerâmicos mais resistentes à flexão, contrariamente ao observado nos vitro-cerâmicos com a incorporação de Li.

Os valores de microdureza mostraram que a composição da mica de Ca foi a mais dura, enquanto que a incorporação de B e Li produzem vidros menos duros. Contudo, a microdureza dos vitro-cerâmicos foi sempre superior em relação aos vidros mãe.

A durabilidade química dos vitro-cerâmicos foi melhorada com a substituição parcial de Al por B e de Mg por Li, excepto no caso em que se procedeu à substituição total de Al por B e à incorporação de Li em substituição parcial por

Mg, onde se verificou um decréscimo desta propriedade. Verificou-se ainda que a substituição parcial ou completa de Al por B causou um aumento significativo nos valores da durabilidade química, tendo sido registado o melhor caso na completa substituição de Al por B.

A incorporação da rocha natural à base de Li, realizada na composição com o maior número de substituições e com melhores propriedades de resistência mecânica à flexão, não alterou de forma sensível as temperaturas de transição vítrea e de amolecimento mas resultou num decréscimo da temperatura de cristalização, bem como do coeficiente de dilatação térmica, comparativamente com a composição à qual foi incorporada a rocha. O vitro-cerâmico resultante da composição com a incorporação da rocha à base de Li apresentou uma densidade superior comparada com os materiais da composição à qual foi introduzida a rocha, enquanto a resistência mecânica à flexão e a dureza revelaram-se inferiores.

Considerando que o objectivo principal desta tese era partir de uma composição de referência e estudar a influência da substituição, parcial ou completa, de Mg por Li e de Al por B, no processo de cristalização e nas propriedades finais dos materiais vitro-cerâmicos resultantes, pode concluir-se que este foi atingido. No que respeita à avaliação da adequação das propriedades destes materiais para potenciais aplicações em medicina dentária pode concluir-se pela necessidade de continuar os estudos com vista a caracterizar melhor e/ou a modificar as propriedades ópticas e de desgaste, as quais são de grande relevância nesta área específica.

O uso de uma rocha natural produz materiais relativamente baratos e com algum potencial concluindo-se que deverá, por isso, ser objecto de estudos suplementares.

5 Sugestões para trabalhos futuros

Das conclusões deste trabalho emergem várias possibilidades de realização de outros estudos relacionados com os materiais aqui desenvolvidos.

Seria útil fazer-se o estudo das propriedades ópticas, nomeadamente a translucência e a opalescência, e das propriedades de desgaste dos materiais, uma vez que estas propriedades são bastante importantes no que concerne a materiais para aplicações dentárias. O ajuste das composições estudadas com vista a uma melhoria das propriedades dos vitro-cerâmicos, ou a produção de novas composições bioinertes à base de mica + leucite, e o estudo da sua biocompatibilidade poderia ser outra linha de investigação interessante.

Face às boas propriedades inerentes à mica, nomeadamente a maquinabilidade devido à fácil clivagem, seria ainda interessante a continuação deste trabalho com vista à produção de vitro-cerâmicos bioactivos pela combinação de mica + wollastonite e mica + apatite.

6 Referências bibliográficas

- [1] Hench, L.L. - Bioceramics. *Journal of American Ceramic Society* 81 (1998) pp.1705-1728.
- [2] 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-ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research* 53 (2000) pp. 297-303.
- [3] Karlsson, K.H. - Bioactivity of glass and its relation to glass structure. *Glass Physical Chemistry* 24 (1998) pp.280-284.
- [4] Kokubo, T.; Kim, H.M.; Kawashita, M.; Nakamura, T. - Novel ceramics for biomedical applications. *Journal Australian Ceramic Society* 36 (2000) pp.37-46.
- [5] Kokubo, T.; Shigematsu, M.; Nagashima, Y.; Tashiro, M.; Nakamura, T.; Yamamuro, T.; Higashi, S. - Apatite and wollastonite-containing glass-ceramics for prosthetic application. *Bull. Inst.Chem.Res.* 60 (1982) pp.260-268.
- [6] Yamamuro, T. - A/W glass-ceramic: clinical applications. In *An Introduction to Bioceramics*. World Scientific, Singapore, 1993, pp. 89-103.
- [7] Ironside, J.G.; Swain, M.V. - Ceramics in dental restorations: a review and critical issues. *Journal of Australian Ceramic Society* 34 (1998) pp.78-91.
- [8] Velho, J.; Gomes, C. E; Romariz, C.- *Minerais industriais*. Coimbra, 1998.
- [9] Tulyaganov, D.U.; Agathopoulos, S.; Fernandes, H.R.; Ferreira, J.M.F. - Synthesis and characterization of synthetic F-mica containing glass-ceramics in the system $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{.B}_2\text{O}_3\text{.CaO.MgO.Li}_2\text{O.(K,Na)}_2\text{O.F}$. *Journal of Materials Research* 19 (4) (2004) pp. 1234-1242.

- [10] Taruta, S.; Mukoyama, K.; Suzuki, S.S.; Kitajima, K.; Takasagawa, N. - Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 296 (2001) pp.201-211.
- [11] Höland, W.; Beall, G. - Glass-ceramic technology. American Ceramic Society, USA, 2002.
- [12] Grossman, D.G. - The science of castable glass-ceramic. Perspectives in Dental Ceramics, *Proc. Fourth Int.l Sessium on Ceramics*. (1988). pp.117
- [13] Bapna, M.; Mueller, H. - Thermodilatometric characterization for devitrification of a micaceous dental glass-ceramic. *Journal of American Ceramic Society* 82. (1999) pp. 1771-76.
- [14] Denry, I.L.; Lejus, A.M.; Théry, J.; Masse, M. - Preparation and characterization of a new lithium-containing glass-ceramic. *Materials Research Bulletin* 34 (1999) pp.1615-1627.
- [15] Adair, P.J.; Grossman, D. - The castable ceramic crown. *The International Journal of Periodontics Restorative Dent*. (1984) pp.33-45.
- [16] Malament, K.A.; Grossman, D. - The castable glass-ceramic restoration. *J. Prosthetic Dent*. 57 (1987) pp.674-83.
- [17] Pina, S.; Fernandes, H.R.; Agathopoulos, S.; Tulyaganov, D.U.; Ferreira, J.M.F. - Effect of isomorphous substitutions on crystallization of mica and amphibole phases in glasses of the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Li}_2\text{O-(K,Na)}_2\text{O-F}$. *Ceramic Transactions* (aceite para publicação)
- [18] Grossman, D.G. - Glass-ceramic articles with oriented crystals and method . 3.905.824, USA, 1975

- [19] Pauling, L. - Structure of micas and related minerals. *Nat. Acad. Soc. Proc.* 16 (1930) pp.123-9.
- [20] Vogel, W.; Höland, W. - Development of glass-ceramics for medical application. *Journal of Australian Ceramic Society* 36 (2000) pp.37-46.
- [21] Henry, J.; Hill, R.G. - The influence of lithia content on the properties of fluor-phlogopite glass-ceramics I: Nucleation and crystallisation behaviour. *Journal of Non-Crystalline Solids* 319 (2003) pp.1.
- [22] Henry, J.; Hill, R.G. - The influence of lithia content on the properties of fluor-phlogopite glass-ceramics II: Microstructure hardness and machinability. *Journal of Non-Crystalline Solids* 319 (2003) pp.13.
- [23] Strnad, Z. - Glass Science and Technology 8: Glass-Ceramic Materials, Elsevier, Amsterdam 1986, pp.107.
- [24] Beall, G.N. - Glass-ceramics: recent development and applications. *Ceramic Transactions* 30 (1993) pp.241-266.
- [25] Omar, A.A.; El-Shennawi, A.W; Hamzawi, E.M. - Effect of isomorphous substitutions on crystallization of fluorrichterite glasses. *Key Engineering Materials* 132-136 (1997) pp.836-839.
- [26] Mirsaneh, M.; Reaney, I.M.; James, P.F. - Phase evolution in KF-richrichterite glass-ceramic. *Extended abstracts of the XIX Int. Cong. Glass*, Edinburgh, Scotland, 1-6 July 2001, Vol.2.
- [27] Salama, N.S.; Darwish, H.; Abo-Mosallam, H.A. - Crystallization and properties of glasses based on diopside-Ca-Tschermak's – fluorapatite system. *Journal of European Ceramic Society* 2004. (in press)

- [28] Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. - An introduction to the rock forming minerals (2nd ELBS ed.) Hong Kong Printing Press Ltd, 1992.
- [29] Navarro, J.M. - El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 1991.
- [30] Hench, L.; Wilson, J. - An introduction to bioceramics. World Scientific Publishing, London, 1993
- [31] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. – Principles of instrumental analysis. 5th ed. Harcourt, USA, 1998.
- [32] Willard, H.; Merritt Jr, L.; Dean, J. - Análise instrumental. 2^aed Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979.
- [33] Hlavac, J.; Rohanova, D.; Helebrant, A. - The effect of Tris-buffer on the leaching behaviour of bioactive glass-ceramics. *Ceramic-Silikaty* 38 (1994) pp.119-122.
- [34] Kokubo, T.; Kushitani, H.; Sakka, S.; Kitsugi, T.; Yamamuro, T. - Solutions able to reproduce *in vivo* surface structure changes in bioactive glass-ceramics A-W. *Journal of Biomedical Materials Research* 24 (1990) pp.721-34.
- [35] Ferro, M.A. – Reciclagem de cinzas volantes por vitroceramização. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
- [36] Sakka S. - Treatise on materials science and technology. Vol.22. Academic Press, 1982.
- [37] McMillan. – A Raman-spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *Bull. Mineral.* 69 (1984) pp.645.

- [38] Brawer, S.A.; White, W.B. - Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 23 (1977) pp. 261.
- [39] Brawer, S.A.; White, W.B. - Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses I: the binary alkali silicates. *Journal of Chemical Physics* 63 (1975) pp.2421.
- [40] Furukawa, T.; Fox, K.E.; White, W.B. - Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses III: Raman intensities and structures units. *J.Chem. Phys.* 75 (1981) pp.3226.
- [41] Mysen, B.O.; Virgo, D.; Scarfe, C.M. – Solubility mechanisms of carbon-dioxide in silicate metals: a Raman spectroscopic study. *Amer. Mineral* 65 (1980) pp.690.
- [42] Tatsumisago, M.; Minami, T.; Umesaki, N.; Iwamoto, N. - Raman-spectra of Li_2O - SiO_2 glasses prepared by rapid quenching. *Chem. Letters* 137 (1986)
- [43] Furukawa, T.; White, W.B. - Vibrational spectra and glass structure *Journal of Non-Crystalline Solids* 38-39 (1980) pp.87.
- [44] Kamitsos, E.I.; Karakassides, M.A.; Chryssikos, G.D. - Structure of borate glasses I: Raman study of cesium, rubidium and potassium borate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 30 (1989) pp.229.
- [45] Kamitsos, E.I., Karakassides, M.A.; Chryssikos, G.D. – A vibrational study of lithium borate glasses with high Li_2O content. *Phys. Chem. Glasses* 28 (1987) pp.203.
- [46] Chryssikos, G.D. – Bond length-Raman frequency correlations in borate crystals. *Journal of Raman Spectroscopy* 22 (1991) pp.645.

- [47] Merzbacher, C.I.; White, W.B. – The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 130 (1991) pp.18.
- [48] McMillan, P.; Piriou, B.; Navrotsky, A. - A Raman spectroscopy study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate and silica-potassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (1982) pp.2021.
- [49] Gervais, F.; Lagrange, C.; Blin, A.; Aliari, M.; Hauret, G.; Coutures, J.P.; Leroux, M. - Comparison of dielectric response deduced from infrared reflectivity and Raman spectra of silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 119 (1990) pp.79.
- [50] McMillan, P.; Piriou, B. - The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *Journal of Non-Crystalline Solids* 53 (1982) pp.279.
- [51] Nakamoto, K. – Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3rd Ed., John Wiley, New York, 1978.
- [52] Oliveira, J. M. – Vidros cerâmicos do sistema MgO-3CaO.P₂O₅-SiO₂ para implantologia óssea. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1994.
- [53] Baylor, R.; Brown, J.J. – Phase separation of glasses in the system SrO-B₂O₃-SiO₂. *Journal of American Ceramic Society* 59 (1976), pp. 131-136.
- [54] Loehman, R.E. – Oxynitride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 42 (1980), pp. 433-446.
- [55] Shaw, T.M.; Thomas, G.; Loehman, R.E. – Formation and microstructure of Mg-Si-O-N glasses. *Journal of American Ceramic Society* 67 (1984) pp.643-647.

- [56] Hampshire, S.; Nestor, E.; Flynn, R.; Besson, J.L.; Rouxel, T.; Lemerrier, H.; Goursat, P.; Sebai, M.; Thompson, D.P.; Liddell, K. – Yttrium oxynitride glasses: properties and potencial for crystallization to glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 14 (1994) pp.261-273.
- [57] Vogel, W. – Glass chemistry. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [58] Taylor, P.; Owen, D.G. – Liquid immiscibility in the system $\text{Na}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) pp.360-367.
- [59] Taylor, P. – Peculiar morphology in some phase-separated multicomponente silicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992) pp.1276-1277.
- [60] Milyukov, E.M. – Morphological features of two-phase glasses. *Fizika i Khimiya Stekla* 3 (1977), pp.576-579.
- [61] Kashchieva, E.P.; Dimitriev, Y.B. – Unusual immiscibility structures in tellurite glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997) pp.1588-1590.
- [62] Mazurin, O.V.; Porai-Koshits, E.A.; Andreev, N.S. – Phase separation in glass. Mazurin, O.V.; Porai-Koshits, E.A., Amsterdam, North-Holland, 1984.
- [63] Oliveira, J. M. – Desenvolvimento de vidros e de vidros cerâmicos sílico-fosfatados com elevado teor de alcalino-terrosos para aplicações biomédicas Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.
- [64] Agathopoulos, S.; Nikolopoulos, P.; Salomoni, A.; Tucci, A.; Stamenkovic, I. - Preparation and properties of binary oxide bioceramics. *Journal of Materials Science Materials Med.* 7 (1996) pp. 629-636.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[65] Joiner, A. - Tooth colour: a review of the literature. *Journal of Dentistry* 32 (2004) pp.3-12.

A.1. Método Lab

A “*Commission Internationale de l’Éclairage (CIE)*” é uma organização especializada em normalização de áreas tais como a cor e aparência de um dado corpo material. Em 1976, a CIE definiu um método de determinação da cor, CIE Lab, que se baseia em três receptores de cor (vermelho, verde e azul), representado no espaço tridimensional, sendo os três eixos L^* , a^* e b^* (Figura A.1) ^[65].

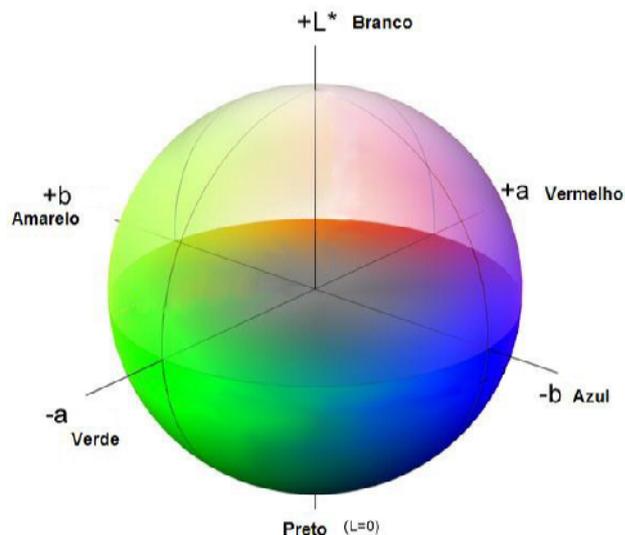


Figura A.1: Representação tridimensional do método Lab.

O eixo L^* é a medição da luminosidade de um objecto significando que L^* será zero se for totalmente negro e 100 se se tratar de um perfeito difusor de reflexão. O valor a^* é a medição do vermelho ($+a^*$) ou verde ($-a^*$), enquanto o valor b^* apresenta a cor amarela ($+b^*$) ou a cor azul ($-b^*$). Os eixos a^* e b^* aproximam-se para as cores neutras (brancos e cinzentos) quando são zero e aumentam em magnitude para cores mais intensas.

A vantagem do método CIE Lab reside em que as diferenças de cor podem ser expressas em unidades.