

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE LEUCITA A PARTIR DE ANALCIMA POR MEIO DE TROCA IÔNICA EM SOLUÇÃO AQUOSA POTÁSSICA¹

Tsuneharu Ogasawara²

Marta Duarte da Fonseca³

Vinicius Bemfica Barreira Pinto⁴

Shirleny Fontes Santos⁵

Silvia Cristina Alves França⁶

Fernanda Paes de Figueiredo Costa³

Resumo

Vitrocerâmica feldspática leucítica microcristalina é utilizada para confeccionar próteses dentárias, mas a fusão incongruente de feldspato gera cristais grosseiros. É possível a síntese hidrotérmica de micro-cristais de leucita por troca iônica a partir de analcima em autoclave a 200°C. O presente trabalho realizou a interpretação termodinâmica do caso. Dados de interesse termodinâmico foram coletados e diagramas Eh-pH do sistema K-Na-Si-Na-H₂O para várias atividades de K, Na, Si e Al foram calculados a 25°C, 100°C e 200°C, usando o Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1. Diagramas pAl-pH foram construídos para as mesmas temperaturas. Condições de cálculo: $a_K = a_{Na} = a_{Al} = 0,5 a_{Si}$ e $a_K = 10 a_{Na} = 10 a_{Al} = 5 a_{Si}$. Diagramas de equilíbrio pleno e metaestável foram construídos. Os resultados mostraram que a analcima e a leucita são compostos metaestáveis em meio aquoso e que a obtenção da leucita em autoclave a 200°C, com $a_K > 10 a_{Na}$, decorre da dificuldade cinética de formação dos compostos mais estáveis.

Palavras-chave: Vitrocerâmica feldspática; Leucita; Analcima; Cerâmica dental.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF LEUCITE FROM ANALCIME BY MEANS OF ION-EXCHANGE IN POTASSIUM AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract

Microcrystalline leucite feldspathic glass-ceramics gives dental prosthesis, but incongruent melting of feldspar produces coarse crystals. It is feasible the hydrothermal synthesis of micro-crystalline leucite by using ion-exchange from analcime at 200°C in autoclave. This work provides thermodynamic explanation to the case. Thermodynamic data were collected and Eh-pH diagrams of the K-Na-Si-Na-H₂O system at several activities of K, Na, Si and Al were calculated for 25, 100 and 200°C, by using HSC Chemistry for Windows 4.1 Software. pAl-pH diagrams were constructed for those temperature. Calculation conditions: $a_K = a_{Na} = a_{Al} = 0,5 a_{Si}$ and $a_K = 10 a_{Na} = 10 a_{Al} = 5 a_{Si}$. Diagrams of full and metastable equilibrium were constructed. The results showed that analcime and leucite are metastable phases in aqueous media and that leucite formation in autoclave at 200°C, with $a_K > 10 a_{Na}$, comes from kinetic constraints to the formation of more stable phases.

Key words: Feldspathic glass-ceramics; Leucite; Analcime; Dental ceramics.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Eng. Metalúrgico, DSC, Prof. Associado II, PEMM/COPPE/UFRJ.*

³ *Mestranda em Eng. Met. Materiais PEMM/COPPE/UFRJ.*

⁴ *Dentista, D.Sc., Pesquisador, PEMM/COPPE/UFRJ.*

⁵ *Eng. Química, M.Sc., Doutoranda em Eng. Met. Mat. PEMM/COPPE/UFRJ*

⁶ *Eng. Química, D.Sc., Pesquisadora CETEM/MCT.*

1 INTRODUÇÃO

A vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita é um importante material para confecção de restaurações dentais anteriores, onde uma mínima resistência mecânica deve estar aliada a uma máxima qualidade estética. Por isso, a geração de leucita em vidros feldspáticos obtidos por fusão ou a síntese de leucita pura a ser misturada com vidros feldspáticos sem leucita representa tema de grande interesse em odontologia restauradora. O presente trabalho consiste na avaliação termodinâmica da conversão da analcima a leucita em condições de autoclave.

A utilização de vitrocerâmicas na odontologia foi originalmente proposta por MacCulloch em 1968, que usou um processo de modelamento vítreo contínuo com a finalidade de produzir dentes para próteses.⁽¹⁾ Hoje as vitrocerâmicas são uma opção atraente em restaurações dentárias, pois proporcionam a produção de materiais com translucidez, opalescência, brilho e coloração análogos ao dos dentes naturais.⁽²⁾

A leucita ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$), um mineral alumino-silicato de potássio, tem sido usada como uma fase reforçante em algumas composições para restaurações dentárias.⁽³⁾ Este mineral possui um elevado coeficiente de expansão térmica e apresenta uma transformação polimórfica acompanhada por uma variação expressiva em seu volume.⁽⁴⁾ Além disso, o conteúdo de leucita presente no material melhora as suas propriedades mecânicas.⁽⁵⁾

Segundo Souza, Nascimento e Martinelli,⁽⁵⁾ o coeficiente de expansão térmica para a leucita tetragonal varia entre $22,3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ e $25 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ($25^{\circ}C-400^{\circ}C$) e para a leucita cúbica é de $21,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ($400^{\circ}C-700^{\circ}C$). No entanto, a mudança de fase reversível de leucita cúbica para tetragonal acontece por volta de $605^{\circ}C-625^{\circ}C$.⁽⁶⁾ A cristalização ou introdução de uma expansão elevada de leucita tetragonal na base vítrea é favorável, visto que aumenta suficientemente o coeficiente de expansão térmica a um ótimo nível de forma a permitir uma eficiente ligação com o substrato metálico. Além disso, a diferença em expansão térmica que existe entre os cristais de leucita tetragonal e a matriz vítrea ($8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$) propicia uma tensão tangencial compressiva ao redor dos cristais, sendo esta responsável por um notável reforço no material, reduzindo, deste modo, a propagação de trincas.⁽⁶⁾

A leucita pode ser produzida pela fusão incongruente do feldspato de potássio ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$), quando o mesmo é aquecido a temperaturas entre $1.150^{\circ}C$ e $1.530^{\circ}C$. A fusão incongruente é o processo onde o material se funde formando uma fase líquida mais um diferente material cristalino (leucita)^{(1),(4)}, sendo o ponto de fusão da leucita em torno de $1.693^{\circ}C$.⁽⁷⁾ Estudos indicam que vidros compostos com uma quantidade entre 11%-12% de K_2O resultam em uma significativa cristalização da leucita.^{(4),(6)} Logo, a quantidade desses cristais é governada pelo conteúdo de K_2O na frita, pela temperatura e pelo tempo de tratamento térmico.⁽⁴⁾

1.1 Síntese de Leucita

Leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), um mineral alumino-silicato de potássio, é um componente das porcelanas dentárias,⁽⁸⁾ possui um elevado ponto de fusão ($1.693^\circ C$) e um alto coeficiente de expansão térmica.⁽¹⁾ Leucita é formada por uma fusão incongruente do feldspato de potássio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) ou pode ser incorporado nas porcelanas sob a forma de pó sintético. Em geral, a proporção de leucita é governada pelo teor de K_2O da frita e a temperatura e tempo do tratamento.⁽⁴⁾ Além disso, este material possui uma propriedade estética e uma excelente biocompatibilidade, o que faz uma boa expectativa no seu uso como biomaterial. Geralmente, o método normal de sintetizar um policristal de leucita ocorre através do aquecimento de materiais de partida até o ponto de fusão da leucita seguida de resfriamento gradual a temperatura ambiente.⁽⁹⁾

A leucita pode ser obtida pelos seguintes métodos: co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica e pelo método do estado sólido. Com um elevado ponto de fusão, torna-se difícil a síntese de leucita pura numa relativa baixa temperatura.⁽⁸⁾

Hashimoto *et al.*⁽⁹⁾ investigaram a síntese de leucita abaixo de $1.000^\circ C$ utilizando caulim natural como matéria-prima principal. Cristais de leucita esféricos com diâmetro aproximadamente de $50\mu m$ foram preparados a partir do aquecimento de uma mistura em pó de $Al_2(SO_4)_3$, caulim e K_2SO_4 (em massa numa razão de 3:3:15) a $900^\circ C$ durante 3h. De acordo com os autores, o quartzo, uma das principais fases do caulim, e a metacaulinita amorfa formada durante o aquecimento do caulim foram os responsáveis pela diminuição da temperatura de síntese. Em um outro estudo, Hashimoto *et al.*⁽⁹⁾ sintetizaram leucita a partir de feldspato de potássio. Quando uma mistura de $Al_2(SO_4)_3$:Feldspato de Potássio: $K_2SO_4 = 3:3:15$ foi aquecida a $1100^\circ C$ por 3h, cristais de leucita de diâmetro entre $50-60\mu m$ foram formados.

Nos estudos realizados por Novotna *et al.*,⁽¹⁰⁾ Novotna, Satava e Lezal⁽¹¹⁾ e Balandis e Sinkyavichene⁽¹²⁾ os cristais de leucita foram sintetizados sob condições hidrotérmicas. A preparação da leucita ocorre a partir de um precursor amorfo, analcima ($NaAlSiO_2 \cdot H_2O$), produzido em autoclave numa temperatura de $200^\circ C$ durante 2h. Este precursor é submetido a uma calcinação a $1.000^\circ C$ durante 1 h formando assim cristais de leucita com tamanho entre $3\mu m - 7\mu m$.⁽¹¹⁾ Outro método relatado pelos autores é a preparação de leucita através de troca iônica (ion exchange) da analcima numa solução de KCl, em diferentes concentrações, em uma temperatura de $200^\circ C$ durante 2 h, formando cristais de tamanho de partícula entre $3\mu m - 4\mu m$.^(11,12)

1.2 Fabricação de Vitrocerâmica Reforçada por Leucita

O aumento das propriedades mecânicas da porcelana feldspática reforçada por leucita se presume por ser devido ao estresse causado pela diferença de expansão térmica entre a leucita e a matriz de feldspato de potássio ou pela alta resistência da leucita pura. Entretanto, as propriedades mecânicas da leucita pura não foi ainda estimada, devido a dificuldade de sintetizar um corpo denso policristalino de leucita.⁽⁹⁾

Vitrocerâmicas contendo leucita são extremamente versáteis levando em consideração as diferentes formas de processamento na confecção de próteses dentais, tais como: sinterização convencional, prensagem a quente e CAD-CAM (*Computer aided design and machining*).

Nos últimos anos, constatou-se um crescente estudo no controle da nucleação e crescimento de cristais de leucita num vidro feldspático. A cristalização controlada de vidros feldspáticos oferece muitas possibilidades de modelar propriedades específicas em novos materiais vitrocerâmicos. Do ponto de vista estrutural, uma vitrocerâmica de alta qualidade demanda numa microestrutura constituída por pequenos grãos. Isto pode ser alcançado a partir de uma nucleação homogênea, que ocorre em muitos sistemas de silicatos quando submetidos a um resfriamento controlado.

Cattell *et al.*⁽⁶⁾ estudaram a cinética de nucleação e cristalização de leucita num vidro alumino-silicato de seguinte composição inicial: 64,2% SiO₂, 16,1% Al₂O₃, 10,9% K₂O, 4,3% Na₂O, 1,7% CaO, 0,5% LiO₂, e 0,4%TiO₂. Estes componentes foram moídos e posteriormente transferidos a um cadinho de alumina e aquecidos num forno elétrico.

No primeiro estudo⁽⁶⁾ os componentes moídos foram aquecidos a uma temperatura de 1.250°C durante 4 h numa rampa de aquecimento de 10°C/min e resfriado ao ar. Um segundo vidro, de mesma composição, foi produzido a partir de um aquecimento a 1.500°C durante 4 h na mesma rampa de aquecimento e resfriado rapidamente em água destilada. A cristalização de leucita foi investigada através de pastilhas das fritas que foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas, 850°C – 1.120°C, e tempos (10 min, 30 min, 60 min, 120 min e 180 min). Em sua outra pesquisa,⁽¹³⁾ o tratamento térmico da cristalização e o tamanho de partícula da frita foram utilizados como controles no tamanho de cristais de leucita, na sua distribuição e fração volumétrica, objetivando a produção de uma vitrocerâmica com finos cristais de leucita tetragonais distribuídos uniformemente na matriz vítrea.

À temperatura ambiente, a fase predominante da leucita é tetragonal. A mudança de fase passando de cúbica (alta leucita) para tetragonal (baixa leucita), no intervalo de 605-625°C, é acompanhada por uma variação significativa do volume e do coeficiente de expansão térmica ($\alpha = 11 \times 10^{-6}$ a $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $\alpha = 20 \times 10^{-6}$ a $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), que geram uma tensão compressiva tangencial em volta dos cristais responsáveis pela neutralização da força motriz de formação de trincas.⁽¹⁴⁾

Os mesmos autores, Cattell *et al.*,⁽⁶⁾ dão ênfase a importância do óxido de titânio (TiO₂), como agente nucleante. Segundo eles, ocorre uma significativa cristalização de leucita quando há uma elevada concentração de TiO₂ (4-8% em peso). Um outro óxido que é utilizado como agente nucleante é CeO₂.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os dados termodinâmicos usados no presente estudo foram extraídos da Base de Dados Principal do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 4.1 (em sua forma licenciada ao PEMM/COPPE/UFRJ). Objetivando a análise e discussão finais, diagramas de equilíbrio metaestável foram construídos sem a presença de algumas selecionadas espécies mais estáveis (Quadro 1), passíveis de lentidão em sua formação.

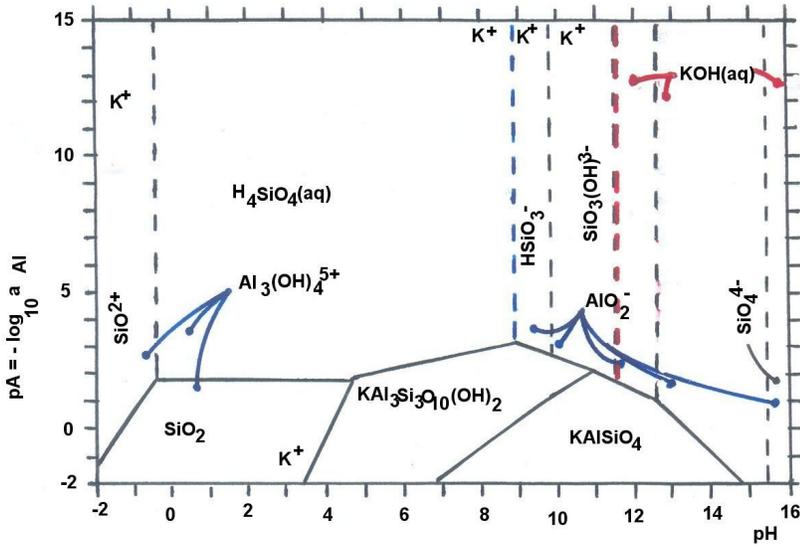


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio pAl-pH do sistema Al-Si-K-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_K = 0,5$ a_{Si} .

A Figura 3 apresenta o diagrama de equilíbrio Eh-pH do sistema Si-Al-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_{Na} = 0,5$ a_{Si} e $a_{Al} = 1M$, mostrando que as fases sólidas complexas predominantes são NaAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ [paragonita] na região de pH neutro e NaAlSiO₄ [Nefelina] na região alcalina. A Figura 4 apresenta o diagrama pAl-pH do mesmo sistema a 200°C, onde se pode ver claramente que a analcima [NaAlSi₂O₆•H₂O] não é a fase sólida complexa estável do sistema nesta temperatura. Este fato acontece igualmente nas temperaturas de 25°C e 100°C, cujos diagramas não foram incluídos aqui por limitação de espaço disponível.

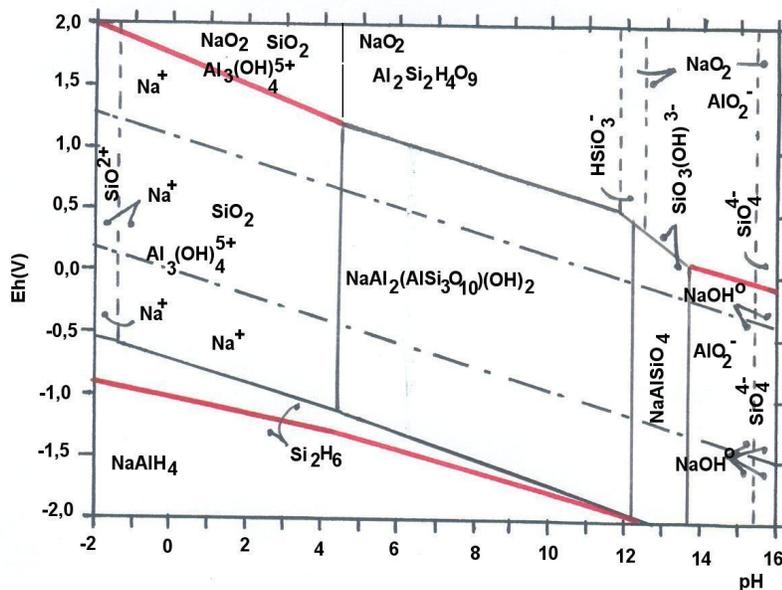


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Eh-pH do sistema Al-Si-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_{Na} = 0,5$ a_{Si} e $a_{Al} = 1M$.

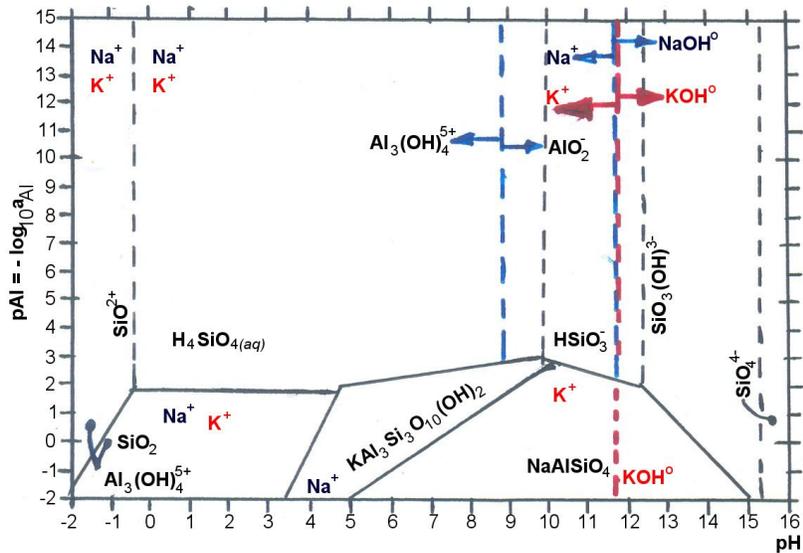


Figura 6 – Diagrama de equilíbrio pAl-pH do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_K = a_{Na} = 5 a_{Si}$.

4 DISCUSSÃO

Os diagramas Eh-pH e pAl-pH dos sistemas Al-Si-K-H₂O, Al-Si-Na-H₂O e Al-Si-K-Na-H₂O aqui desenvolvidos deixam bem claro que leucita e analcima são fases meta-estáveis destes sistemas em meio aquoso em condições de autoclave. No entanto, NOVOTNA *et al.*^{(10),(11)} e BALANDIS *et al.*⁽¹²⁾ sintetizaram cristais de leucita em condições hidrotérmicas, a partir de um precursor amorfo, analcima (NaAlSiO₂•H₂O), em autoclave a 200°C durante 2h, seguido por 1h de calcinação a 1000°C dando cristais de leucita de 3 a 7µm.⁽¹¹⁾ No outro método relatado a leucita foi obtida através de troca iônica da analcima em solução de KCl, na temperatura de 200°C durante 2 h, formando cristais de tamanho de partícula entre 3 -4µm.^{(11),(12)}

Para que a leucita seja formada nas referidas condições (mesmo ela sendo termodinamicamente instável), é necessário que ela seja termodinamicamente possível de ser formada a partir de seus precursores (aqui envolvendo analcima) e que as fases sólidas do sistema mais estáveis do que a leucita tenham dificuldades cinéticas para a sua formação, dando lugar à ocorrência da leucita transitoriamente enquanto o destino final do sistema não se cumpre. Se antes deste último evento, a leucita for separada do meio reacional aquoso e calcinada (garantindo a sua plena cristalização), ter-se-á disponível um bom método experimental de produção de leucita. Esta é, portanto, a interpretação, dos resultados experimentais dos citados autores.

A Figura 7 apresenta o diagrama de estado metaestável (desconsiderando as espécies do Quadro 1) a 200°C do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_{Na} = a_K = 0,5 a_{Si}$ e $a_{Al} = 1M$, mostrando que a caulinita na região de pH neutro, analcima na região moderadamente alcalina e Nefelina na região mais alcalina são as espécies predominantes metaestavelmente neste sistema nesta temperatura. A Figura 8 apresenta o diagrama pAl-pH do mesmo sistema a 200°C para $a_{Al} = a_{Na} =$

$a_K = 0,5 a_{Si}$ mostrando a presença metaestável da analcima, mas não aquela da leucita.

As Figuras 9 e 10 apresentam os diagramas de estado metaestável (desconsiderando as espécies do Quadro 1) a 200°C do sistema Al-Si-Na-K-H₂O na condição $a_{Al} = a_{Na} = 0,1 a_K = 0,5 a_{Si}$, isto é, $a_K = 10 a_{Na}$ mantidas as demais condições constantes. Pode-se observar que a leucita [KAlSi₂O₆] é a fase metaestável predominante na região de pH neutro e alcalino. Isto deixa claro, que a obtenção da leucita a partir da analcima em meio aquoso requer não só 200°C no interior da autoclave, mas também uma atividade de potássio pelo menos dez vezes maior do que aquela do sódio. Os diagramas do sistema a 100°C e 25°C, nas condições estipuladas, indicam que a extensão do campo de metaestabilidade da leucita nestas temperaturas é ínfima, tornando experimentalmente impraticável a obtenção da mesma fase sólida.

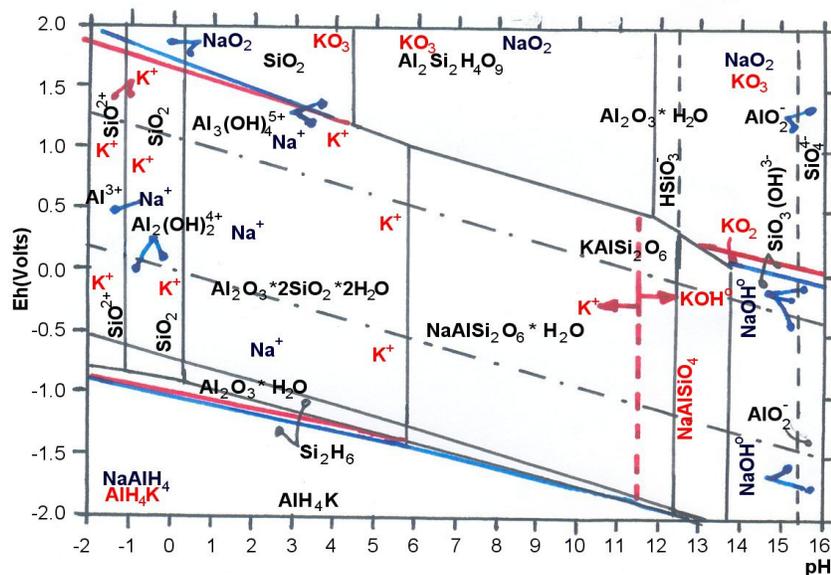


Figura 7 – Diagrama de metaestabilidade Eh-pH do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_K = a_{Na} = 0,5 a_{Si}$ e $a_{Al} = 1M$.

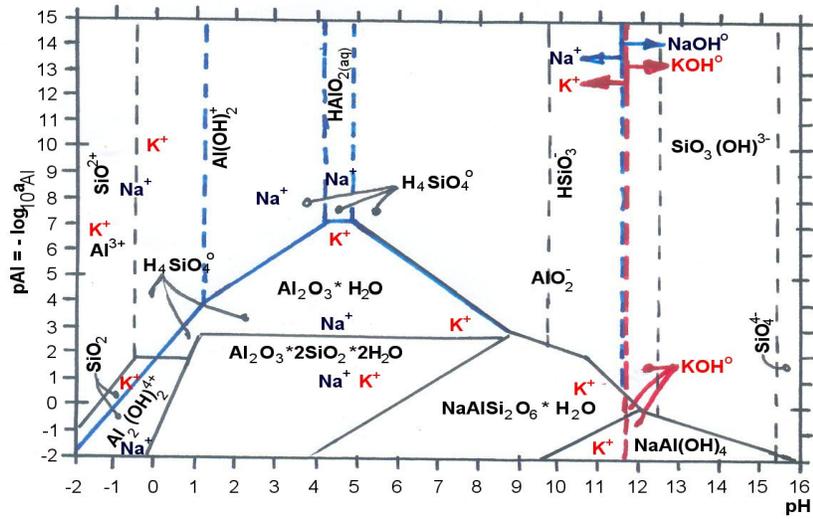


Figura 8 – Diagrama de metaestabilidade pAl-pH do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_K = a_{Na} = 5 a_{Si}$.

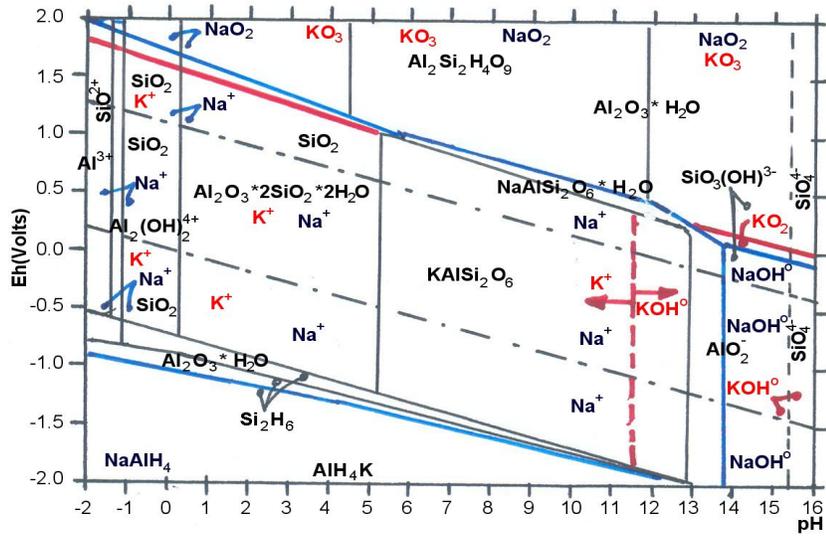


Figura 9 – Diagrama de metaestabilidade Eh-pH do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Na} = 0,1$, $a_K = 0,5$, a_{Si} e $a_{Al} = 1M$.

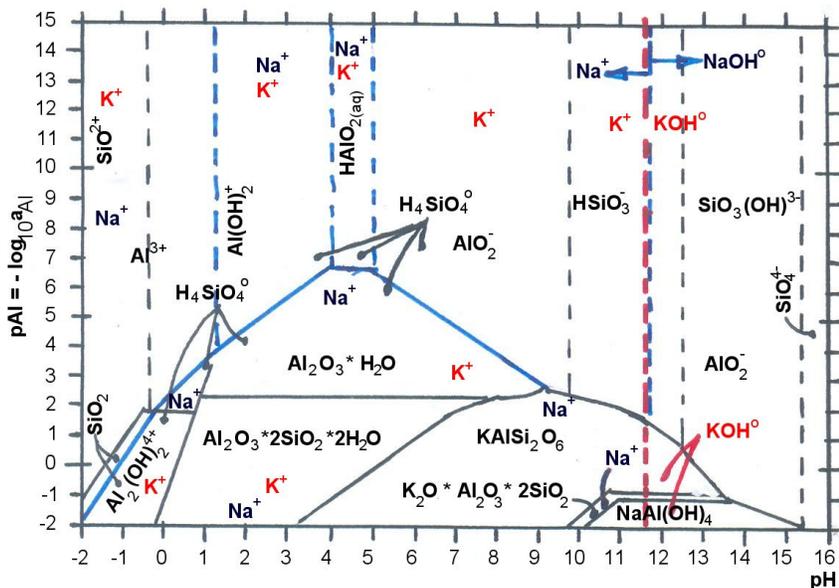


Figura 10 – Diagrama de metaestabilidade pAl-pH do sistema Al-Si-K-Na-H₂O a 200°C na condição $a_{Al} = a_{Na} = 0,1$ $a_K = 5 a_{Si}$.

5 CONCLUSÃO

Os resultados dos cálculos termodinâmicos realizados no presente trabalho mostraram que a analcima e a leucita são compostos metaestáveis em meio aquoso e que a obtenção da leucita em autoclave requer não só a temperatura de 200°C, mas também uma atividade de potássio na solução aquosa pelo menos dez vezes maior do que aquela do sódio na mesma solução. Outrossim, o sucesso experimental de síntese de leucita a partir de analcima em autoclave a 200°C reportados por Novotna *et al.*,⁽¹⁰⁾ Novotna, Satava e Lezal⁽¹¹⁾ e Balandis e Sinkavichene⁽¹²⁾ deve ser atribuído a limitações cinéticas na formação das fases sólidas mais estáveis do sistema nas referidas condições operacionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro e ao CETEM/MCT pela parceria e apoio infra-estrutural. Agradecimentos à Angélica Soares Ogasawara pela edição da maioria das figuras do trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 ANUSAVICE K.J., Phillips, *Materiais Odontológicos*, 11^a. Edição, Cerâmicas Odontológicas capítulo 21, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Elsevier Editora Ltda., 2005.
- 2 QUEIROZ, C. M. A., *Cristalização de Biomateriais Vitrocerâmicos e Mineralização em Meio Fisiológico Simulado*. Tese de D.Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2005.
- 3 DENRY, I. L., HOLLOWAY, J. A., ROSENSTIEL S. F., *Crystallization Kinetics of a Low-Expansion Feldspar Glass for Dental Applications*, *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 41, n. 3, pp. 398-404, 1998.

- 4 ONG, J. L., FARLEY, D. W., NORLING, B. K., Quantification of Leucite Using X-Ray Diffraction, *Dental Materials*, v. 16, pp. 20-25, 2000.
- 5 SOUZA, J. C. M., NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E., Efeito da Condensação e Queima na Formação de Defeitos Microestruturais em Cerâmicas Feldspáticas Dentárias, *Cerâmica*, v. 53, pp. 288-294, 2007.
- 6 CATTELL, J. M., CHADWICK, T. C., KNOWLES, J. C., *et al.*, The Crystallization of an Aluminosilicate Glass in the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ System, *Dental Materials*, v. 21, pp. 811-822, 2005.
- 7 HASHIMOTO, S., YAMAGUCHI, A., FUKUDA, K., *et al.*, Low-Temperature Synthesis of Leucite Crystals Using Kaolin, *Materials Research Bulletin*, v. 40, pp. 1577-1583, 2005.
- 8 KELLY, J.R., NISHIMURA, I., CAMPBELL, S.D., Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives, *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 75, n.1, pp.18-32, Jan., 1996
- 9 HASHIMOTO, S., SATO, F., HONDA, S., AWAJI, H., FUKUDA, K., Fabrication and Mechanical Properties of Sintered Leucite body, *Journal of the Ceramic of Japan*, v.113, n.7, pp. 448-490, 2005.
- 10 NOVOTNA, M., SATAVA, V., LEZAL, D., KOUZKOVA, A., KOTKA, P., Preparation of leucite based materials, *Solid State Chemistry V Solid State Phenomena*, v. 90-91, pp. 377-382, 2003.
- 11 NOVOTNA, M., SATAVA, P., LEZAL, D., Synthesis of leucite for application in dentistry, *Glass Technology*, v. 45, n. 2, 2004.
- 12 BALANDIS, A., SINKYAVICHENE, I., Hydrothermal synthesis of leucite and its application in engineering ceramics, *Glass and Ceramics*, v. 62, n. 1-2, 2005.
- 13 CATTELL, M.J., CHADWICK, T.C., KNOWLES, J.C., CLARKE, R.L., SAMARAWICK, D.Y.D., The nucleation and crystallization of fine grained leucite glass-ceramic for dental application, *Dental Materials*, v. 22, pp. 925-933, 2006.
- 14 GRAIG, R.G., POWERS, J.M., *Materiais Dentários Restauradores*, 11ed., cap.18, 2004.