

PRODUÇÃO DA VITROCERÂMICA FELDSPÁTICA REFORÇADA COM LEUCITA UTILIZANDO O FELDSPATO CONTIDOS NO PEGMATITO DA REGIÃO BORBOREMA-SERIDÓ

Carla N. Barbato^{1,2}, João A. Sampaio¹, Adão B. da Luz¹ & Tsuneharu Ogasawara².

RESUMO

A vitrocerâmica é um material cerâmico caracterizado por uma fase constituída por grãos finos e policristalinos envolvidos por uma matriz vítrea. A fase cristalina numa vitrocerâmica pode ser: apatita, dissilicato de lítio, mica, leucita, entre outros. A vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utiliza o feldspato como matéria-prima básica. No Brasil, a principal fonte comercial de feldspato são os pegmatitos que podem ser encontrados na região Borborema-Seridó, localizado nos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. No mercado brasileiro, atualmente, as vitrocerâmicas para fins odontológicos, utilizam matérias-primas importadas, como por exemplo: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC), *IPS Empress*, entre outros. Além disso, há pouca pesquisa sendo desenvolvidas sobre materiais cerâmicos para restaurações dentárias que utilizam matéria-prima nacional. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por finalidade estudar um processo de obtenção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utilizando o feldspato contido nos pegmatitos da região Borborema-Seridó. Na etapa de flotação dos pegmatitos, foi utilizado como coletor o Lilafлот 811 M para a remoção dos minerais de quartzo e muscovita. O concentrado de feldspato obtido foi utilizado na produção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita com a seguinte composição química (% em peso): 56,5 de SiO₂, 20 de Al₂O₃, 11,2 de K₂O, 0,1 de B₂O₃, 0,1 de CaO, 0,7 de CeO₂. As técnicas utilizadas na caracterização da frita foram: análise térmica (DTA) e difração de raios-X. As amostras de pó de frita foram prensadas e sinterizadas nas temperaturas de 900, 1.000 e 1.100°C para obtenção de uma pastilha, que foi submetida ao processo de prensagem a quente com a finalidade de obter as vitrocerâmicas. A formação de leucita, na etapa de sinterização pôde ser comprovada pela análise de difração de raios-X.

Palavras-chave: feldspato, pegmatito, leucita, vitrocerâmica.

ABSTRACT

Glass-ceramic is a ceramic material characterized by a phase constituted by fine grains and polycrystalline involved by a vitreous matrix. The crystalline phase in a glass-ceramic can be: apatite, lithium disilicate, mica and leucite, among others. The feldspathic glass-ceramic reinforced with leucite uses feldspar as a basic raw material. In Brazil, the main commercial sources of feldspar are the pegmatites that can be found in the Borborema-Seridó region, located in the states of Paraíba and Rio Grande do Sul. Nowadays in the Brazilian market, glass-ceramic used in dentistry utilizes imported raw materials, such as: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC) and *IPS Empress*, among others. Furthermore,

¹ CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia
Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária, CEP: 21941-908, Rio de Janeiro – Brasil
E-mail: carla.barbato@ig.com.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Eng. Metalúrgica e Materiais, COPPE, Centro de Tecnologia-Bloco F, sala F-210, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro/RJ – Brasil

there is little research about dental ceramic that is made from national raw material. Within this context, the goal of this work was to study a process to obtain feldspathic glass-ceramic reinforced with leucite utilizing the feldspar contained in the pegmatites of the Borborema-Seridó region. In the flotation stage, Lilaflot 811 M was used as a collector for the removal of the minerals quartz and muscovite. The feldspar concentrate obtained was used in the production of a reinforced feldspathic glass-ceramic leucite with the following chemical composition (% in weight): 56.5 of SiO₂, 20 of Al₂O₃, 11.2 of K₂O, 0.1 of B₂O₃, 0.1 of CaO, 10.5 of Na₂O and 0.7 of CeO₂. The techniques used in the characterization of the frits were thermal analysis (DTA) and X- ray diffraction. The samples of frits powder were pressed and sintered at the temperatures of 900, 1000 and 1100°C to form tablets, which were submitted to injection molding at high temperatures with the purpose of obtaining the shaped glass-ceramic. The formation of leucite in the sintering stage was determined by X- ray diffraction.

Key-words: feldspar, pegmatite, leucite, glass-ceramic.

1. INTRODUÇÃO

A vitrocerâmica é um material constituído por grãos finos e policristalinos envolvidos por uma matriz vítrea. A fase cristalina confere ao composto cerâmico uma melhoria na resistência mecânica, dureza e estabilidade química, quando comparado com a fase vítrea (Gorman e Hill, 2003). Esse material possui vantagens em relação a outros materiais cerâmicos utilizados em restaurações, dentre as quais podem destacar (Denry et al.,1999):

- (i) fácil fabricação (técnica convencional de cera perdida);
- (ii) elevada resistência mecânica e baixa abrasividade;
- (iii) boa precisão e ótimas propriedades óticas.

As vitrocerâmicas feldspática reforçada com leucita utilizam como matéria-prima principal o feldspato. Quando o feldspato é misturado com vários óxidos metálicos e queimado a altas temperaturas (1.150°C a 1.530°C), ocorre uma fusão incongruente, processo no qual o material se funde, formando um líquido rico em sílica e um cristal com composição química diferente do líquido.

A principal fonte de feldspato está situada nos pegmatitos, que são rochas de composição basicamente granítica (quartzo-feldspato-mica), de granulação geralmente grossa, muitas vezes exibindo cristais gigantes, encaixados em estruturas lineares de rochas metamórficas, geralmente de idade pré-cambriana, com veios ou lentes de formas e tamanhos variados. Seus principais depósitos no Brasil são encontrados na província Borborema-Seridó (Nordeste) e na província Oeste (estado de Minas Gerais) (Motta et al., 2002).

A província pegmatítica da região Borborema–Seridó localiza-se nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte. Cerca de quatrocentos corpos pegmatíticos encontram-se encaixados em micaxistos, quartzitos e gnaisses do Grupo Seridó e, em proporções bem menores, nos gnaisses e migmatitos do complexo gnáissico–migmatítico.

Os métodos de exploração e lavra até então empregados na região Borborema-Seridó são empíricos, não há o emprego de técnicas da engenharia de minas. As técnicas de concentração

utilizadas são também rudimentares e consistem apenas em uma catação manual na frente de lavra (Luz et al., 2003).

No mercado brasileiro, atualmente, as vitrocerâmicas para fins odontológicos, utilizam matérias-primas importadas como, por exemplo: *Optimal Pressable Ceramic* (OPC), *IPS Empress*, entre outras. Além disso, há poucas pesquisas sendo desenvolvidas sobre materiais cerâmicos para restaurações dentárias que utilizam matéria-prima nacional.

Por este motivo há necessidade de desenvolver um processo de obtenção de vitrocerâmica utilizada em restaurações dentárias com matérias-primas nacionais. Desta forma, são necessárias pesquisas desde a lavra dos minerais básicos, seu beneficiamento / purificação até a produção de cerâmicas odontológicas.

Dentro deste contexto, o presente trabalho teve por finalidade estudar um processo de obtenção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita utilizando os feldspatos contidos nos pegmatitos da região Borborema-Seridó.

2. EXPERIMENTAL

Para que o feldspato contido no pegmatito da região Borborema-Seridó seja utilizado na produção de uma vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita é necessário realizar um estudo de caracterização química e mineralógica, além do beneficiamento deste, consistindo das seguintes etapas: moagem, flotação e separação magnética.

2.1. Preparação da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

A primeira etapa consistiu na cominuição da amostra, com auxílio do britador de mandíbulas. O produto da britagem foi rebritado em um britador de rolos, operando em circuito fechado com uma peneira de abertura de 2,38 mm. No estágio seguinte, procedeu-se a homogeneização da amostra global em pilha prismática e foram retiradas sub-amostras de 20 kg. Para realizar os ensaios em laboratório, foi feita nova pilha de homogeneização com sub-amostras de 20 kg, obtendo alíquotas de 1,0 kg.

2.2. Caracterização Química e Mineralógica da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

Os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O e K_2O na amostra bruta foram determinados pela varredura semi-quantitativa no equipamento de fluorescência de raios-X modelo S-4 Explorer da Bruker-axs do Brasil equipado com tubo de Ródio. A amostra foi moída abaixo de $74 \mu\text{m}$ e fundida com tetraborato de lítio na temperatura de 1100°C na proporção 1:6 amostra/fundente.

O difratograma de raios-X da amostra bruta, obtido pelo método do pó, foi coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 s por passo e coletado de 5 a $80^\circ 2\theta$. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos nos bancos de dados PDF02 (ICDD, 1996) em software *Bruker Diffrac*.

2.3. Ensaios de Beneficiamento

A Figura 01 ilustra o diagrama de fluxo das etapas dos processos utilizados no processo de beneficiamento do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN).

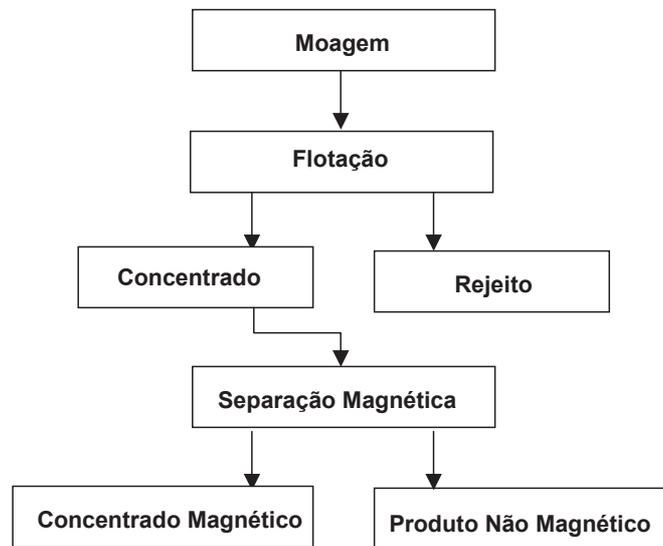


Figura 01 – Diagrama de fluxo das etapas de beneficiamento do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN).

Flotação

O estudo de flotação foi realizado em uma célula DENVER MOD D12 de laboratório, com uma cuba de 5 L e amostras de 1 kg, previamente moídas no moinho de barras.

Optou-se pela flotação reversa do feldspato em relação aos minerais: muscovita e quartzo. O processo foi conduzido em dois estágios: *rougher e scavenger*. Assim, o concentrado de feldspato foi a fração não flotada no estágio *scavenger*.

Utilizou-se o reagente Lilafлот 811 M, uma eteramina, utilizada como coletor dos minerais quartzo e muscovita (Braga et al., 2005). O pH utilizado foi controlado com auxílio dos ácidos fluorsilícico (H_2SiF_6) e sulfúrico (H_2SO_4). As condições e os sistemas de reagentes em que foram realizados os ensaios de flotação estão descritos na Tabela 01.

Tabela 01 - Condições operacionais e sistemas de reagentes do processo de flotação.

			<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>
pH			3	3
Tempo de condicionamento do ácido (min)			5	
Tempo de condicionamento do coletor (min)			1	1
Tempo de flotação (min)			5	3
Rotação durante o condicionamento (rpm)			1400	1400
Rotação durante a flotação (rpm)			1200	1200
% de sólidos no condicionamento			37	18
% de sólidos na flotação			18	18
Ensaio	Tempo de Moagem (min)	Regulador de pH	Sistema de Reagentes (Lilafлот 811 M)	
			Concentração do Coletor (g/t)	
			<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>
01	16	H ₂ SiF ₆	200	100
02	16	H ₂ SO ₄	200	100
03	21	H ₂ SO ₄	200	100
Lilafлот 811 M- eteramina				

Separação Magnética

Os ensaios de separação magnética com os concentrados de feldspato obtidos pelo processo de flotação inversa foram realizados em um separador magnético a úmido de alta intensidade, modelo *Boxmag Rapid*.

O produto não magnético, o concentrado de feldspato e os rejeitos *rougher* e *scavenger* foram submetidos a espectroscopia de absorção atômica para determinar os teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O e K₂O. A absorção atômica foi realizada no equipamento AA6 Varian, com comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,5 nm e ar/acetileno.

2.4. Produção da Frita

A principal matéria-prima utilizada na composição da frita foi o feldspato oriundo da província pegmatítica da região Borborema-Seridó (RN). O feldspato utilizado foi o produto não magnético do ensaio 03 de beneficiamento. As composições químicas do feldspato e da frita estão descrito na Tabela 02.

Tabela 02 - Composição química (% em peso) da frita e do feldspato beneficiado utilizado na produção da frita.

Composição Química do Feldspato					
Feldspato	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
	63	16,95	7,54	3,34	0,04
Composição Química da Frita					
Componentes	% (em peso)		Componentes	% (em peso)	
SiO ₂	56,1		K ₂ O	11,2	
Al ₂ O ₃	19,9		Na ₂ O	10,5	
CeO ₂	0,7		-	-	

Baseada na composição química da frita, além do acréscimo do feldspato foi necessária a adição das seguintes matérias-primas: Al₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, bórax e CeO₂. A quantidade de matéria-prima utilizada (% em peso) para obter as fritas pode ser observada na Tabela 03.

Tabela 03 - Quantidade de matéria-prima (% em peso) utilizada na produção de frita.

Matérias-primas	(% em peso)	Matérias-primas	(% em peso)
Feldspato	77,30	K ₂ CO ₃	10,5
Al ₂ O ₃	4,25	bórax	2,40
Na ₂ O	4,95	CeO ₂	0,60

A mistura de pós foi homogeneizada num grau de ágata, vertido num cadinho e levada à mufla, na temperatura de 1200°C, por 3 h. Após a fusão do material, a mistura foi resfriada bruscamente em um recipiente com água e gelo.

Realizou-se a caracterização do pó de frita por meio da análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TGA) e difração de raios-X.

2.5. Sinterização da Frita

A frita obtida foi cominuída no grau de ágata a uma granulometria inferior a 43 μm , para em seguida ser prensada (15,4 bar), em molde cilíndrico de aço inox com diâmetro de 0,9 cm. As pastilhas obtidas foram submetidas ao processo de sinterização nas seguintes temperaturas: 900, 1000 e 1100°C, por 1 h, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C foi caracterizada por meio da difração de raios-X.

2.6. Prensagem a Quente das Fritas Sinterizadas

As fritas sinterizadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C foram prensadas a quente no forno Ceram Press da NEY. A temperatura inicial foi de 700°C, taxa de aquecimento de 60°C/min e mantido à temperatura de 1180°C, por 38 min, nesse patamar a prensagem ocorreu por 18 min, com a pressão de 5 bar.

As fritas sinterizadas e prensadas a quente foram caracterizadas por meio da difração de raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Amostra Bruta do Pegmatito da Região Borborema-Seridó

A difração de raios - X foi a principal técnica utilizada na identificação mineralógica da amostra de pegmatito da região Borborema-Seridó. A Figura 02 apresenta o difratograma de raios- X obtido para a amostra bruta de pegmatito.

A análise do difratograma de raios-X da amostra bruta (Figura 02) indica a existência dos seguintes minerais: microclínio, albita, muscovita e quartzo.

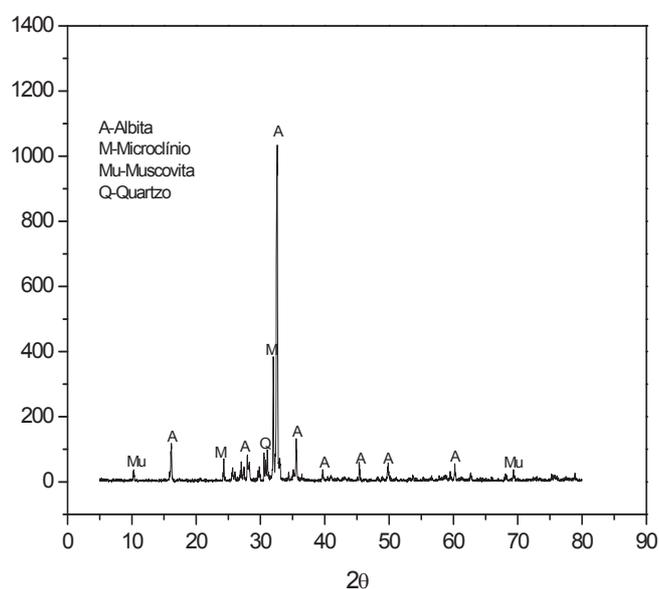


Figura 02 - Difratograma de raios-X da amostra bruta do pegmatito da região Borborema-Seridó.

Com base nos resultados da análise mineralógica por difração de raios-X e da análise química por fluorescência de raios-X (Tabela 04), pode-se concluir que o feldspato é sódico (albita), pois o teor do óxido de sódio é superior ao do óxido potássico.

Tabela 04 – Composição química da amostra bruta do pegmatito da região Borborema-Seridó (RN) antes do processo de beneficiamento.

Componentes	% (em peso)	Componentes	% (em peso)
SiO ₂	69,22	CaO	0,34
TiO ₂	0,02	MgO	0,08
Al ₂ O ₃	18,34	Na ₂ O	8,00
Fe ₂ O ₃	0,10	K ₂ O	3,25
MnO	0,01	P ₂ O ₅	0,34

3.2 – Ensaios de Beneficiamento

A amostra bruta foi moída em moinho de barras e, em seguida, submetida ao processo de flotação para retirar os minerais de quartzo e muscovita. Este processo consistiu de duas etapas: *rougher* e *scavenger*. O concentrado *scavenger* da flotação foi encaminhado à separação magnética a úmido para remoção dos minerais portadores de ferro, obtendo então a fração não magnética, como concentrado final do ensaio de beneficiamento.

Na Tabela 05 observa-se a análise química por absorção atômica da amostra bruta e dos produtos não magnéticos dos ensaios de beneficiamento.

Tabela 05 – Composição química da amostra bruta e dos produtos não magnéticos dos ensaios de beneficiamento.

	Teores (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Amostra Bruta	69,22	18,34	8,00	3,25	0,10
Ensaio 01	73,4	13,15	4,95	3,28	0,03
Ensaio 02	66,5	13,86	6,71	2,90	0,05
Ensaio 03	63	16,95	7,54	3,34	0,04

No ensaio de beneficiamento 01, no qual foi utilizado o ácido fluorsilícico como regulador de pH, os íons fluoreto funcionaram como depressor de quartzo (Smith e Akhtar, 1976), por este motivo, neste ensaio houve um aumento no teor de sílica no produto não magnético.

Nos ensaios de beneficiamento 02 e 03, utilizou-se o ácido sulfúrico como regulador de pH. A análise química destes ensaios (Tabela 05) indica que houve uma diminuição no teor de sílica no produto não magnético.

Comparando o teor de álcalis dos produtos não magnéticos de todos os ensaios de beneficiamento com o teor de álcalis na amostra bruta, verifica-se que não houve aumento na concentração de Na_2O e K_2O no produto não magnético. É provável que o coletor utilizado não proveu o efeito seletivo esperado.

Na Tabela 06, pode-se observar a recuperação metalúrgica de Na_2O e K_2O dos ensaios de beneficiamento. Verifica-se que o ensaio 03 obteve melhor recuperação metalúrgica de Na_2O e K_2O . Uma provável explicação para este resultado é que o tempo de moagem utilizado no ensaio 03 favoreceu um maior grau de liberação dos minerais quartzo, muscovita e feldspato, o que permitiu uma melhoria no processo de flotação dos minerais de quartzo e muscovita.

Tabela 06 – Recuperação Metalúrgica (%) de K_2O e de Na_2O

Ensaio	Recuperação Metalúrgica (%)	
	K_2O	Na_2O
01	61,77	56,45
02	59,37	64,28
03	65,92	68,37

As condições utilizadas no ensaio de beneficiamento 03 propiciaram a obtenção de um concentrado de feldspato adequado à produção da vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita.

3.4 – Vitrocerâmica Feldspática Reforçada com Leucita

A avaliação do difratograma de raio-X (Figura 03_A) indica que as fritas são vítreas, com um perfil difratométrico caracterizado por halo centrado em torno de $2\theta = 33^\circ\text{C}$, característico da formação de materiais vítreos.

Na curva de DTA/TGA da frita (Figura 03_B), há um pico endotérmico na temperatura de 164°C e outro exotérmico na temperatura de 800°C . Uma provável explicação para a ocorrência de pico endotérmico é a perda de umidade, fato confirmado pela redução da massa no intervalo de temperatura de 0 a 300°C . O pico exotérmico está relacionado à cristalização de leucita.

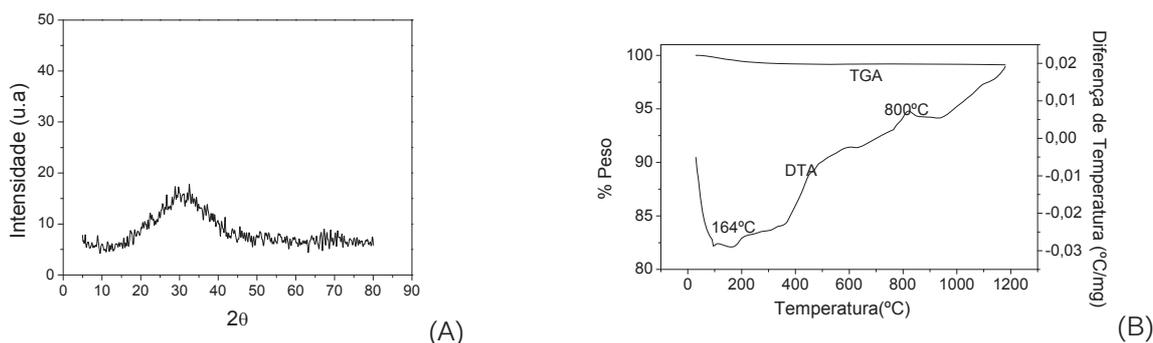


Figura 03 – Em (A) difratograma de raios-X do pó de frita e, em (B) representação gráfica dos resultados de análise térmica diferencial e gravimétrica (DTA/TG) do pó de frita.

A análise do difratograma de raios-X da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C (Figura 04_(A)) indicou a ocorrência dos cristais de leucita. O pico de leucita foi mais intenso na temperatura de sinterização de 900°C, o que é um indício de que nesta temperatura de sinterização, houve uma maior concentração dos cristais de leucita na matriz vítrea.

Os difratogramas de raios-X da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1000 e 1100°C e prensada a quente (Figura 04_(B)) indicam ausência dos cristais de leucita, característica de formação de material vítreo. Portanto, não foi obtido a vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita. A ausência destes cristais após o processo de prensagem a quente pode ser atribuída à elevada temperatura (1.180°C) utilizada na prensagem a quente, o que forneceu energia térmica e mecânica suficiente para a dissolução dos cristais de leucita na matriz vítrea, devido à diminuição da energia interfacial, pois partículas maiores crescem a custa de partículas menores (Cattell et al., 2005).

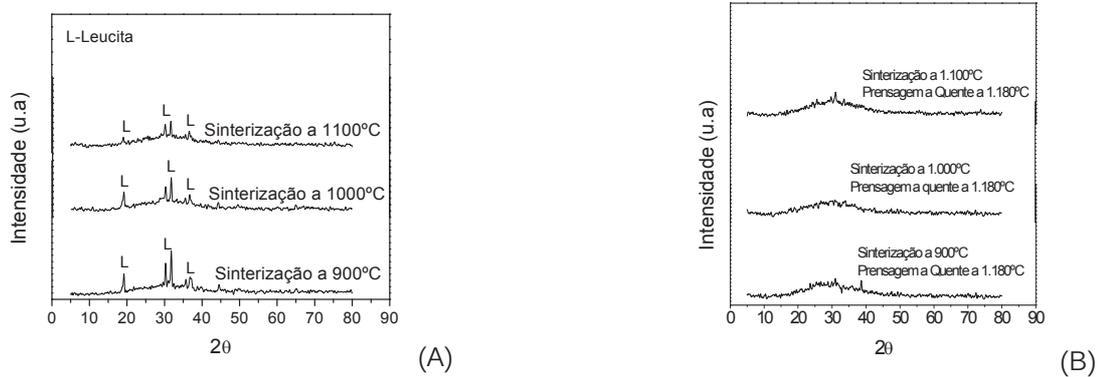


Figura 04 - Difratograma de raios-X em (A) da frita sinterizada a 900°C, 1.000°C e 1.100 °C e em (B) do processo de prensagem a quente da frita sinterizada nas temperaturas de 900, 1.000 e 1.100°C.

4. CONCLUSÕES

No processo de flotação, é aconselhável utilizar o coletor lilafлот 811 M (eteramina) com o ácido sulfúrico, como regulador de pH, para que os minerais de quartzo e muscovita sejam flotados e, consequentemente, aumentar a concentração de feldspato no concentrado não magnético.

O coletor deve ter flotado o feldspato, o que explica a diminuição do teor de álcalis no produto não magnético.

As condições utilizadas no ensaio de beneficiamento 03 proporcionaram a obtenção de um concentrado de feldspato adequado à produção da vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita.

As condições utilizadas no processo de obtenção de vitrocerâmica feldspática reforçada com leucita, não foram adequadas, provavelmente, pela elevada temperatura utilizada no processo de prensagem a quente, o que favoreceu a dissolução dos cristais de leucita na matriz vítrea.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Braga, P. F. A., Sampaio, J. A., Marques, S, *Estudos de Flotação em Escala de Laboratório com Amostras de Quartzitos*, CETEM, RT 2005-029-00, 2005.
- Cattell, M.J., Chadwick, T.C., Knowles, J.C., Clarke, R.L., Samarawikrama, D.Y.D., "The Nucleation and Crystallization of Fine Grained Leucite Glass-Ceramic for Dental Applications", *Dental Materials*, v.22, pp.925-933, 2005.
- Denry, I.L, Lejus, A.M., Thérry, J. and, Massue, M., "Preparation and Characterization of a New Lithium-Containing Glass-Ceramic", *Materials Research Bulletin*, v. 34, n. 10/11, pp.1615-1627, 1999.
- Gorman, C. M. and Hill, R. G., "Hot-Pressed Ionomer Glass-Ceramics. Part I: An Investigation of Flow and Microstructure", *Dental Material*, V.19, pp. 320-326, 2003.
- Luz, A.B., Lins, F. A. F., Piquet, B., Costa, M. J., Coelho, J. M., "Pegmatitos do Nordeste: Diagnóstico sobre o Aproveitamento Racional e Integrado", V. 9, *Séries Rochas e Minerais Industriais*, Cetem/MCT, pp.7 -97, 2003.
- Mota, J. F. M., Coelho, J.M, Carbral, M., Zanardo, A. e Tano, L.C., "Raw Materials for Porcelainezed Stoneware Tiles", *Tile & Brick*, v.18, n.6, pp.358-363, 2002.
- Smith, R. W. e Akhtar, S., "Cationic Flotation of Oxides and Silicates", In: Fuertenau, M. C.(ed), *Flotation*, Chapter 5, New York, USA, American Institute of Mining, Metalurgical, and Petroleum Engineers, Inc