

# SÍLICA E SUAS VARIEDADES ALOTRÓPICAS

## CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE SEU USO EM ODONTOLOGIA

**EUCLIDES LUIZ DE OLIVEIRA**

Cirurgião-dentista, estagiário da Faculdade de Materiais Dentários, sob a orientação do Prof. Dr. Léo W. Süfert, Catedrático.

### SINOPSE

Investigação bibliográfica sobre a sílica e suas transformações alotrópicas. Foi observado que poucos trabalhos que detalham o assunto em profundidade foram publicados. Observou-se que a infraestrutura da sílica é o ponto onde se devem buscar as explicações para os fenômenos da expansão térmica e outras manifestações físicas e químicas. Tais fenômenos são decorrência de modificações da estrutura atômica da sílica.

### INTRODUÇÃO

Revedo a literatura odontológica referente à técnica de fundições e revestimento em particular, chamou-nos atenção que a maioria dos autores, ao abordarem os diversos materiais utilizados nas diversas técnicas, fazem referência à formas alotrópicas de sílica, como fator de

compensação das alterações dimensionais sofridas pelos materiais utilizados nas diversas técnicas de fundições, sem contudo apresentarem uma idéia mais ampla, sobre as referidas formas alotrópicas, suas implicações mais íntimas, tipo exato de ação, tempo e modo de formação.

Diante desses fatos, decidimo-nos para a presente revista bibliográfica, como contribuição ao estudo da sílica e suas variedades alotrópicas, aplicadas em Odontologia, já que pensamos, com o presente trabalho, chamar atenção para a existência de um problema ainda não satisfatoriamente resolvido; procurando dentro do que fôr possível, apresentar alguma solução sobre o mesmo e, finalmente, procurar esclarecer, dentro do razoável, alguns pontos desta matéria de tão grande interesse no campo dos Materiais Dentários.

Seguimos os conselhos de Volland & Paffenbarger (18), que nos di-

zem: «A fim de poder-se controlar estas alterações inteligentemente, se precisa conhecer as propriedades físicas dos materiais usados», pois consideramos que as referidas alterações ainda não podem ser suficientemente controladas, em virtude do não total conhecimento das propriedades físicas e químicas do material em uso (sílica). Organizamos, então, a presente revista bibliográfica, com o fim de procurar estabelecer uma diretriz mais acurada, sobre o assunto em foco, inclusive com vistas à possibilidade e à necessidade de maiores pesquisas laboratoriais.

Outrossim, os grifos constantes do presente trabalho são do próprio autor, visando destacar os pontos mais salientes da questão.

Acreditamos justificado nosso trabalho, diante da afirmativa de Mahler (4) o qual diz: «na área dos materiais dentários, pesquisa deve ser classificada como investigação, quando: 1) **estabelece a existência de problemas**; 2) **soluciona os problemas estabelecidos**; 3) **estabelece a natureza e a constituição de materiais**».

Da mesma forma, Trelease, citado por Süffert (13) afirma: «que um trabalho de pesquisa deve, geralmente, investigar alguma proposição sobre a qual haja opiniões divergentes ou proposições aceitas, porém baseadas em fundamentos logicamente insuficientes».

## HISTÓRICO

Embora a sílica (areia e outros

similares) tenha sido empregada, desde tempos imemoriais, para mol-des de fundição, como elemento refratário, o foi de forma empírica e ocasional, segundo nos afirmam Searle (7). Em Odontologia, somente em 1928, com Coleman (2), tivemos so primeiro trabalho de fôlego sobre o seu emprêgo, como componente dos revestimentos de uso odontológico, embora de forma suscinta e sem maior profundidade.

Em 1930 surgiu o magnífico trabalho de Taylor, Paffenbarger & Sweeney (16), que trouxe grande contribuição ao estudo do assunto. Já em 1931, Sweeney & Paffenbarger (14), abordaram o assunto, encarando novos aspectos, porém de forma ainda restrita.

Em 1932, Volland & Paffenbarger (18) em trabalho realizado no Bureau de Padronização (U.S.A.), nos apresentaram aspectos novos sobre a sílica; contudo, apenas como elemento de associação dos revestimentos. O primeiro a falar em uma variedade alotrópica de sílica, isoladamente, com relação à Odontologia, foi Sweeney, em 1933, com o seu trabalho «Cristobalite for Dental Investments» (15).

Souder & Paffenbarger (12), em 1942, Smith (9) em 1940, Peyton et alii (5), em 1960, foram os que mais recentemente se reportaram sobre o assunto. Finalmente, devemos acrescentar Skinner & Phillips (8) que, em 1960, nos trouxeram a sua contribuição.

No âmbito da tecnologia em geral, sobre o uso da sílica, vamos encontrar os estudos de Braeseo (1),

em 1920; de Souder & Hidnert (11), no mesmo ano; de Sosman (10), em 1927; de Searle (7), em 1940 e de Etherington (3), em 1961; todos com magníficos trabalhos de investigação, entretanto deixando-nos ainda motivo para novas perquirições.

Todavia, não citamos aqui inúmeras bibliografias existentes sobre sílica, desde o século XVIII, abordando este material do ponto de vista puramente químico. Entretanto, trabalho de grande valor, embora não específico sobre a matéria, nos foi apresentado por Van Vlack (17), em 1964, onde esclarece uma série de pontos, no domínio da cristalografia e da infra-estrutura dos materiais.

Neste breve histórico vemos que, particularmente no campo de Odontologia, os trabalhos sobre sílica não são muitos e os autores são invariavelmente os mesmos, quer em grupo ou isoladamente, e o assunto sendo abordado indiretamente, isto é, correlacionado aos demais componentes dos revestimentos odontológicos.

## SÍLICA

### Sua Definição, Existência e Propriedades

As definições sobre sílica, encontradas nos diversos autores consultados, diferem um pouco, segundo a orientação das pesquisas realizadas pelos mesmos, mas permitindo-nos verificar a existência de pontos ainda carentes de esclarecimento definitivo.

Assim que, Saz (6) nos diz: «o silício é análogo ao carbono; pode

ter, em suas combinações, quatro valências positivas e quatro negativas de primeira ordem e, em algumas combinações, como no ácido fluorsilícico,  $\text{SiF}_6\text{H}_2$ , provavelmente tem em exercício outras quatro valências de segunda ordem». E, continua o mesmo autor (6): «O silício é conhecido em vários estados alotrópicos, sendo os principais o amorfo e o cristalino, cujas propriedades químicas são quase idênticas. É um poderoso redutor. Número atômico: 14; peso atômico: 28,26; densidade: 2,35 a 2,49; ponto de fusão:  $1450^\circ\text{C}$ ; ponto de ebulição:  $2.400^\circ\text{C}$ ; valências: + 4, - 2, - 4...»

Searle (7) nos afirma: «As rochas silicosas são numerosíssimas, mas em tecnologia o termo é restrito às grandes massas de materiais silicosos que ocorrem na natureza e são indicados para uso como material refratário. O ponto de vista geralmente aceito é de que a sua representação pela simples fórmula  $\text{SiO}_2$  não demonstra a situação, quando o quartzo é aquecido e posteriormente resfriado. Tais propriedades podem ser entendidas mais claramente em uma substância de caráter altamente complexo e, com uma constituição correspondendo a  $\text{Six O}_{2x}$ , sendo o fator x variável, com a temperatura e a pressão. A sílica ocorre em número de diferentes formas alotrópicas, sendo algumas amorfas e outras definitivamente cristalinas. Sílica amorfa ocorre em estado natural, principalmente sob a forma precipitada, tal como: agregado de giz, opala e sílica hidratada (geiserita).

Sílica cristalina encontra-se em estado natural principalmente sob a forma de quartzo, cristal de rocha, quartezita, areia, pedra arenosa, etc., mas também, como **tridimite e cristobalite**, enquanto as duas últimas formas ocorrem **raramente**.

Como vemos, quer amorfa, quer cristalina, quer pura, a sílica se apresenta em estado natural quase somente sob a variedade **quartzo** (sub-forma alfa, estável à temperatura ambiente), sendo as demais formas alotrópicas ocorrências especiais e, sua obtenção, própria dos meios laboratoriais.

Dentre as propriedades apresentadas pela sílica, três delas destacamos como fundamentais em Odontologia:

- a) Transformação em outras formas e sub-formas ( $\alpha$  e  $\beta$ ) alotrópicas, quando submetida à ação do calor.

b) Alteração volumétrica, quando dessas transformações.

c) Solubilidade em diversos ácidos, formando **gel de sílica**, principalmente com o ácido fosfórico.

Com referência à primeira propriedade, diz Searle (7): «A sílica ocorre em numerosas e diferentes formas alotrópicas, sendo algumas amorfas e outras definitivamente cristalinas». Acrescentando «que são variáveis segundo a **temperatura** e a **pressão**».

Peyton et alii (5) proclamam: «Com a aplicação de temperatura variável ao componente SiO<sub>2</sub>, como na Tabela 1, é possível produzir-se quartzo, tridimite, cristobalite ou sílica fundida. O tipo de inversão que tem lugar nos quatro tipos de sílica a várias temperaturas, é descrito na Tabela 1».

TABELA Nº 1 POSSÍVEIS INVERSÕES DA SÍLICA +

FORMAS DE SÍLICA	T E M P E R A T U R A S			
	250-870°C	870-1470°C	1470-1710°C	ACIMA DE 1710°C
Quartzo	Não Cambia	Para Tridimite	Para Cristobalite	Sílica Fundida
Tridimite	Para Quartzo	Não cambia	Para cristobalite	Sílica Fundida
Cristobalite	Para Quartzo (Para Tridimite)	Para Tridimite	Não cambia	Sílica Fundida
Sílica Fundida	Não cambia	Para Tridimite (?)	Para Cristobalite	Não cambia

Apud Peyton, F. A. et alii (5)

Afirma-nos Sweeney (15): (Sílica (SiO<sub>2</sub>) — dióxido de silício é dos mais abundantes constituintes da crosta terrestre. Há muitas formas de sílica cristalina, as quais possuem diferentes temperaturas de estabilidade. Estas formas são chamadas quartzo, tridimite, cristobalite e sílica fundida. A inversão de uma dessas formas em outra se processa lentamente».

«Há, todavia, duas ou mais formas de quartzo, tridimite e cristobalite. A inversão de uma dessas formas em outra processa-se rapidamente. É a passagem de baixa para alte temperatura... Observa-se aí que a passagem de uma forma (cristobalite, quartzo e tridimite) em outra, é um processo lento e, que a passagem de uma sub-forma ( $\alpha$  para  $\beta$  ou vice-versa) em outra, é um processo rápido, concluindo-se que a transformação que se processa, quando se aquece um revestimento contendo qualquer forma cristalina de sílica (quartzo, tridimite ou cristobalite), é de uma sub-forma em outra, pois trata-se de um aquecimento rápido e que a expansão térmica é consequência da inversão das sub-formas ( $\alpha$  para  $\beta$ ).

Sweeney & Paffenbarger (14) afirmam: «À temperatura ambiente, há quatro formas comuns e estáveis de sílica (quartzo, tridimite, cristobalite e sílica vítrea ou fundida)» e, continuam: «Tôdas possuem a mes-

$$\frac{V_1 - V}{V} \times 100 = \frac{13,502 - 12,152}{12,152} \times 100 \text{ ou seja } 11,109\% \text{ em unidades de volume.}$$

ma composição química (SiO<sub>2</sub>) mas, diferentes propriedades físicas».

Quanto às alterações volumétricas, orienta-nos Searle (7) da seguinte forma: «No  $\alpha$ -quartzo a molécula é

$$\text{hexagonal e contém: } 1 + (4 \times \frac{1}{4}) + (2 \times \frac{1}{2}) = 3 \text{ átomos de Si e } 6$$

átomos de O. As dimensões moleculares são: a = 4,901; c = 5,39; c/a = 1,10, u = 0,45. A molécula do  $\alpha$  quartzo assemelha-se a do  $\beta$ -quartzo mas, é ligeiramente menor, correspondendo a um menor volume molecular». E, segue Searle (7): «No  $\beta$ -quartzo a molécula contém o mesmo número de átomos mas, as dimensões são: a = 5,01; C = 5,47; c/a = 1,09; u = 0,50».

Comparando-se o volume molecular de  $\alpha$  e  $\beta$  de quartzo, a partir do comprimento dos parâmetros de suas respectivas moléculas, vemos que:

Para  $\beta$  quartzo:

$$a = 4,901; b = 5,390; c = 0,460 \\ \text{donde } V = a \times b \times c \text{ ou } 4,901 \times 5,390 \times 0,460 = 12,152$$

Para  $\beta$  quartzo:

$$a = 5,010; b = 5,470; c = 0,500 \\ \text{donde } V_1 = a_1 \times b_1 \times c_1 \text{ ou } 5,010 \times 5,470 \times 0,500 = 13,502$$

$$\text{Diferença de } \alpha \text{ para } \beta \text{ quartzo} \\ V_1 - V = 13,502 - 12,152 = 1,350$$

Calculando percentualmente:

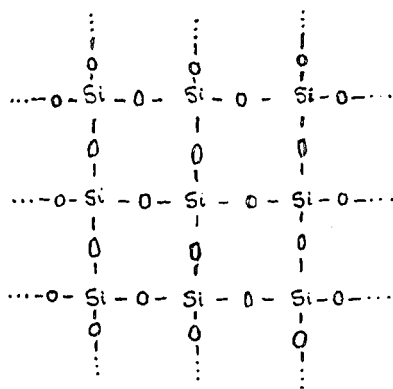
Dêsse cálculo se verifica que, pela passagem «rapidly», segundo Sweeney (15), da forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$  há um aumento volumétrico de 11,109%, aumento molecular êste que se processa, embora com «o mesmo número de átomos», segundo Searle (7); porém, com nova forma cristalina que pode ser observada pelos comprimentos dos parâmetros de cada forma ( $\alpha$  e  $\beta$ ). Souder & Paffenbarger (12), estudando o assunto, esclarecem: «Os revestimentos também expandem quando aquecidos porque há a expansão térmica do quartzo ou cristobalite, porque o quartzo passa da forma alfa para beta quartzo, ou no caso do cristobalite, da forma alfa para beta cristobalite».

Como vemos, a expansão não só se faz presente no quartzo, como também no cristobalite, quando da passagem da forma alfa para a forma beta, a primeira estável à baixa temperatura e a última estável à alta temperatura.

Do cristobalite deixamos de apresentar o cálculo percentual de aumento volumétrico por não possuímos os comprimentos dos parâmetros de sua molécula nas formas alfa e beta; entretanto, a maioria dos autores é unânime em dar ao cristobalite maior percentagem de expansão do que para o quartzo. A êste respeito falam Sweeney & Paffenbarger (14): «Cristobalite possui a mais alta expansão de tôdas as formas de sílica».

Referindo-nos à solubilidade da sílica nos ácidos, com formação de gel de sílica, buscamos as palavras de

Skinner e Phillips (8), que dizem: «Os cimentos de silicato apresentam-se na forma de um pó, o qual é misturado com um líquido contendo — ácido fosfórico. O pó consiste primariamente de sílica (SiO<sub>2</sub>)... e, nos afirmam a seguir: «A percentagem de sílica presente...», confirmando a presença de sílica nos cimentos de silicato e, esclarecem mais: «presumivelmente, o ácido ataca a superfície das partículas de pó e há a formação de ácido silícico. Apresentando a fórmula do gel de sílica formado, dizem os autores (8): «Uma fórmula estrutural esquemática para o gel seria como segue:»



Estrutura plana do gel de sílica

Explicam Skinner & Phillips (8): «A estrutura fibrosa do géll é **aparentemente** um encadeamento de -Si-O- em combinação, ligados por valências primárias».

Nota-se na fórmula plana do géll acima apresentada, que o mesmo é **essencialmente** composto de Si e O, isto é, SiO<sub>2</sub> (sílica).

Saz (6) afirma: «com a pérola de sal de fósforo **quase todos** os silicatos dão esqueleto de sílica» e observa: «geralmente, mesmo os silicatos sendo atacados, não se dissolvem por completo, nos ácidos concentrados, pois deixam um pouco de **sílica gelatinosa**», acrescentando: «os ácidos fluor silicos se reconhecem, por que quando aquecidos com ácido sulfúrico concentrado, desprendem tetracloreto de silício que turva a água, dando **sílica gelatinosa**».

Comprovam-nos, as afirmações anteriores, a formação de **gél de sílica**, a partir da ação do ácido fosfórico e isso nos interessa em Odontologia, pela implicação que tem nos cimentos de silicato.

## VARIEDADES ALOTRÓPICAS DA SÍLICA

### Definição

### Formação e

### Propriedades —

Searle (7) afirma que «a sílica cristalina ocorre em estado natural, principalmente na sua forma de quartzo, cristal de rocha, quartzita, areia, pedra arenosa, etc., mas também **tridimite** e **crystalite**, contudo as duas últimas formas ocorrem raramente», o que nos mostra, conforme já afirmamos anteriormente, ser a obtenção destas duas formas alotrópicas, em maior escala, própria dos meios laboratoriais.

O mesmo autor (7) afirma: «a sílica amorfa ocorre em a natureza principalmente na forma precipitada

tais como: giz, agregado de giz, opala e sílica hidratada (geiserita)» ou sejam, as formas impuras de sílica».

É Searle (7) que segue nos afirmando: «O quartzo é uma variedade cristalina de sílica, ocorrendo na forma hexagonal ou **romboédrica**, **mais ou menos desenvolvida de acordo com sua situação e modo de formação**». Quando pura é incolor e assemelha-se a fragmentos irregulares de vidro». E diz mais Searle (7): «existem **três variedades de quartzo**: 1)  $\alpha$ -quartzo com **prismas longos**, de faces **piramidal irregular**, com **estrias transversais**. 2)  $\beta$ -quartzo com **prismas curtos**, de faces **piramidal regular e sem estrias**. 3) **quartzo amorfo** — conhecido como **calcedônia**, **opala**, **jasper**, etc.»

Nos itens 1 e 2, nos mostra Searle (7) a diferença de forma cristalina entre a forma alfa e a forma beta do quartzo, o que nos leva a afirmar a existência de modificação de forma cristalina, quando da passagem da baixa para a alta temperatura, isto é: de  $\alpha$  para  $\beta$ .

Por outro lado, o aumento de volume, quando dessa passagem, já foi calculado anteriormente, a partir do comprimento dos parâmetros de cada forma.

Continuando com Searle (7), um dos mais abalizados autores sobre o assunto, temos o que segue: «a **tridimite** foi descoberta por G. von Rath em 1868, nas **rochas vulcânicas**, nas quais ocorre em placas **hexagonais** freqüentemente formando **terceitos**; Schuster e Von Lasaulx afirmaram que os cristais de **tridimite**

são pseudo hexagonal, sendo formados por três porções ortorrômbicas separadas». Isto nos mostra a existência de duas ou mais formas de tridimite; quanto à primeira observação, nos parece ser uma discordância entre os três autores citados por Searle (7).

Searle (7) informa-nos a seguir que «a tridimite nunca se formou em grandes quantidades». «O produto é obtido pelo aquecimento do quartzo a uma alta temperatura». A tridimite é formada a partir do quartzo, submetido a prolongado aquecimento. O quartzo inverte completamente em cristobalite, quando este aquecimento é mantido».

Continua Searle (7): «A tridimite sob a forma cristalina natural, encontra-se na forma beta ( $\beta$ ), mostrando que este mineral foi formado à mais alta temperatura».

Tem razão o autor, porque a tridimite foi encontrada por primeira vez em «rochas vulcânicas», que como sabemos são produtos resultantes da fusão de diversos minerais, à alta temperatura. Todavia, devemos observar a afirmação de Peyton et alii (5) que diz: «Quando passando de forma alfa ( $\alpha$ ) (a qual é a mais estável à temperatura ambiente) para a forma beta ( $\beta$ ) (a qual é estável à alta temperatura) tôdas as três formas de sílica expandem».

Deduz-se que a forma ( $\beta$ ) pode encontrar-se à temperatura ambiente, embora a forma  $\alpha$  seja a mais estável e isso nos é provado pela existência de tridimite na forma  $\beta$ . Estará expandida ou não? Segundo Peyton et alii (5), a tridimite natu-

ral, citada por Searle (7) já se encontraria expandida, pois acha-se na forma  $\beta$ , embora na temperatura ambiente.

Temos a afirmação de Searle (7) que expõe: «transformação de  $\alpha$  para  $\beta$  tridimite é rápida e reversível». Entretanto, vimos que a forma natural é a beta ( $\beta$ ) forma. Searle (7) nos fala de  $\alpha$  para a  $\beta$  forma?! Vamos encontrar resposta nas afirmações deste mesmo autor, quando afirma: «a tridimite raramente é formada a partir do quartzo». E explica: «Sob prolongado aquecimento o quartzo inverte completamente em cristobalite e então unicamente alguns cristais de tridimite são formados».

Searle (7) citando Fenner diz: «encontrou três formas de tridimite  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\beta_2$ . Dêsses diferentes resultados deduz-se claramente que o ponto de inversão não é rígido».

O mesmo autor (7) segue nos afirmando: «a tridimite forma cristais hexagonais inaxiais, sendo sua alteração dimensional menor do que o apresentado pelo quartzo, quando cambia de forma  $\alpha$  para a forma  $\beta$ ».

No gráfico nº 1, que nos é fornecido em adaptação por Volland & Paffenbarger (18), a partir das curvas fornecidas por Braeseo (1) e Souder & Hidnert (11) pode-se verificar a expansão de cada forma alotrópica de sílica.

Souder & Paffenbarger (12), referindo-se ao cristobalite afirmam: «Desde 1930 outra forma de sílica cristalina conhecida como o cristobalite tem sido usada para uma série de fins, em lugar do quartzo» e nos



Gráfico N.º 1

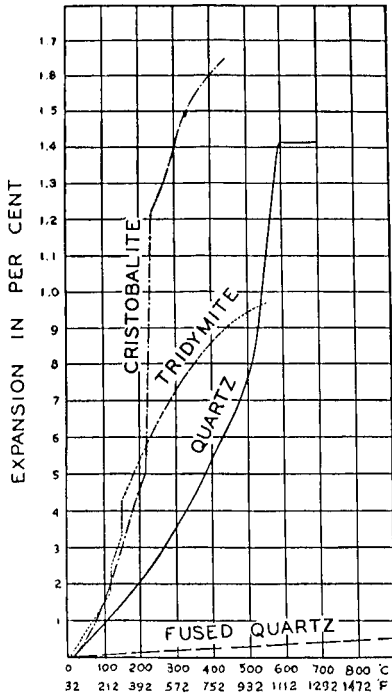


Gráfico das expansões do quartzo, tridimite, cristobalite e quartzo fundido. Apud Volland, R. H. & Paffenbarger, G. C. (18)

explicam: porque «a expansão térmica do cristobalite é maior do que a do quartzo», mostrando ser recente o uso desta forma alotrópica de sílica como integrante dos revestimentos odontológicos e sua maior expansão, relacionado às outras formas alotrópicas de sílica, conforme já visto no gráfico n.º 1.

Volland & Paffenbarger (18) apresentando o gráfico n.º 2, em seu trabalho afirmam, com referência às diferentes formas de sílica: «elas di-

ferem em propriedades físicas e assemelham-se quimicamente». As curvas (gráfico n.º 2) mostram a expansão térmica do quartzo, cristobalite, tridimite e quartzo fundido. «A expansão térmica do último é muito baixa, enquanto o cristobalite possui a mais alta expansão de todas».

Outro ponto que nos chama atenção é a variedade de opiniões e conclusões existentes sobre transformações alotrópicas de sílica, com diferentes idéias a respeito, principalmente quanto à obtenção dessas variedades alotrópicas.

Sweeney (15) nos afirma: «o cristobalite foi produzido pelo aquecimento do quartzo fundido em pó». Já Smith (9) nos diz: «quartzo fundido não possui ponto de inversão». Peyton et alii (5) dizem: «há indicações de que a sílica fundida tende a reverter a uma das formas cristalinas, usualmente cristobalite, com dificuldade e provavelmente não de forma completa». Searle (7) nos recomenda em sua obra «Refractory Materials»: «deve-se ter o cuidado, quando trabalhando com objetos de «Vitrosil» (que são de quartzo fundido) em não aquecê-lo além de 2.200° C, a fim de não introduzirmos nos mesmos uma transformação alotrópica, geralmente para cristobalite». O mesmo autor (7) nos diz mais: «O quartzo sintético é produzido artificialmente, quando grandes massas de vidro são resfriadas lentamente».

Outro ponto de opiniões e resultados diversos é o da temperatura de inversão de uma forma (quartzo, tridimite, cristobalite, ou de uma

sub-forma (alfa ou beta) em outra, se não vejamos: Searle (7) diz que «cada forma de sílica cristalina, possui um ponto de alta e outro de baixa temperatura», e que «o quartzo passa a  $\beta$  quartzo a 575° C, chamado de ponto de inversão, a forma ou variedade normal, cambia para a variedade  $\beta$ , uma modificação alotrópica».

Sweeney & Paffenbarger (14) acrescentam: «quartzo cambia para alto quartzo a cêrca de 573° C». Pa-

ra o cristobalite, Smith (9) apresenta: «cristobalite é obtido pelo aquecimento do dióxido de silício acima de 1.470°C». Observe-se que o dióxido de silício são tôdas as variedades de sílica (SiO<sub>2</sub>), em qualquer de suas formas cristalinas puras.

Van Vlack (17) nos informa: — «Uma combinação de 90% de SiO<sub>2</sub> e 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é fundida a 1800°C. Que fases estarão presentes no processo de resfriamento?» E nos responde:

«Resposta:

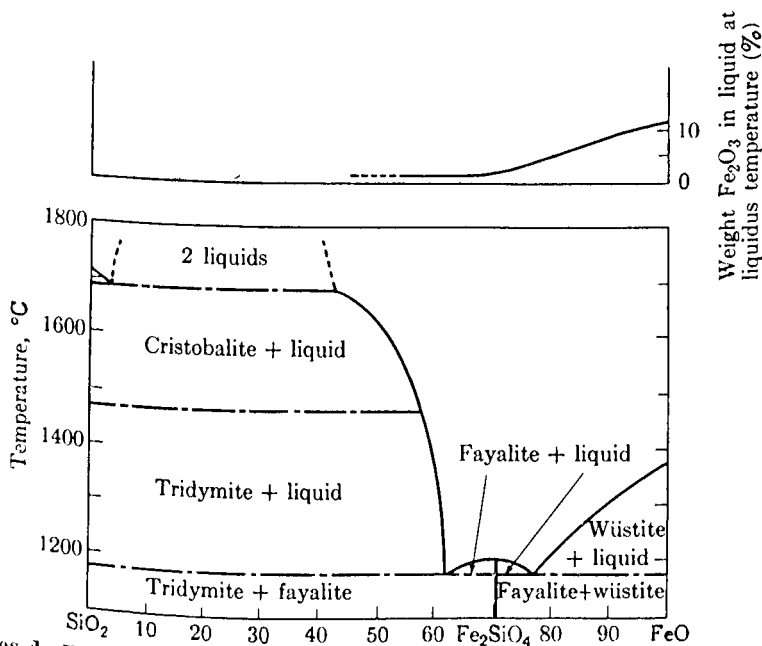
1.800°C para 1.660°C — sòmente líquido

1.660°C " 1.595°C — líquido + mulite

1.595°C " 1.470°C — mulite + cristobalite tridymite

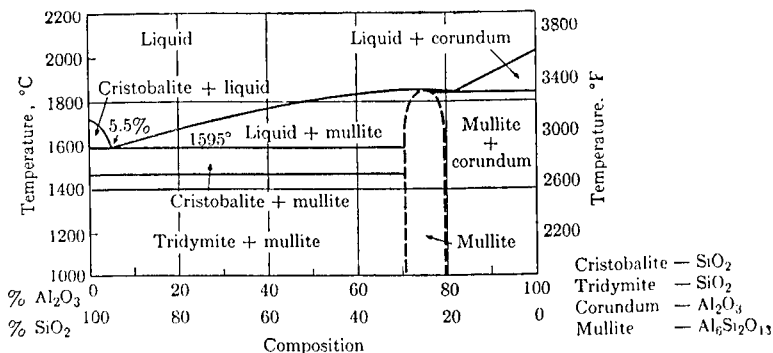
e nos mostra mais claramente nos gráficos ns. 2 e 3.

GRAFICO Nº 2



Fases do Fe O. SiO<sub>2</sub>. Apud Bowen, N. L. Shairer, J. F. in Van Vlack, L. H. (17)

GRÁFICO Nº 3



### Fases do SiO<sub>2</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apud Aramaki, S& Roy, R. in Van Vlack, L. H. (17)

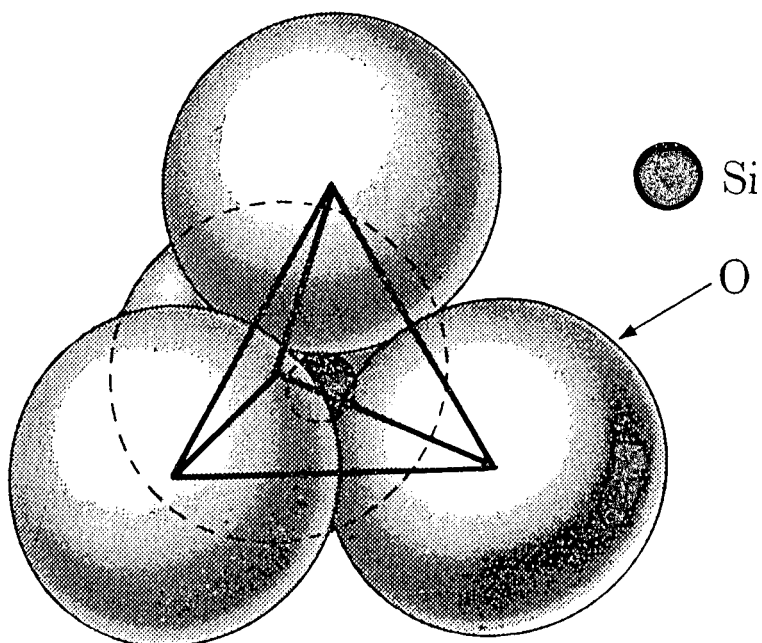
Van Vlack (17) chama-nos atenção, dizendo: «O resfriamento deverá ser **extremamente lento**, porque o processo da transformação das coesas valências Si-O- de uma estrutura para outra é **muito lento**».

Tal informação nos mostra a obtenção do **cristobalite** a 1.470°C, mesma temperatura indicada por Smith (9), entretanto, se observarmos o gráfico nº 2, veremos que o ponto de partida foi 1.800°C, temperatura em que a sílica se acha «melted», conforme indica Van Vlack (17), e mais, Saz (6) nos dá 1.450°C, como

sendo o **ponto de fusão da sílica** e Searle (7) cita acima de 1.750°C.

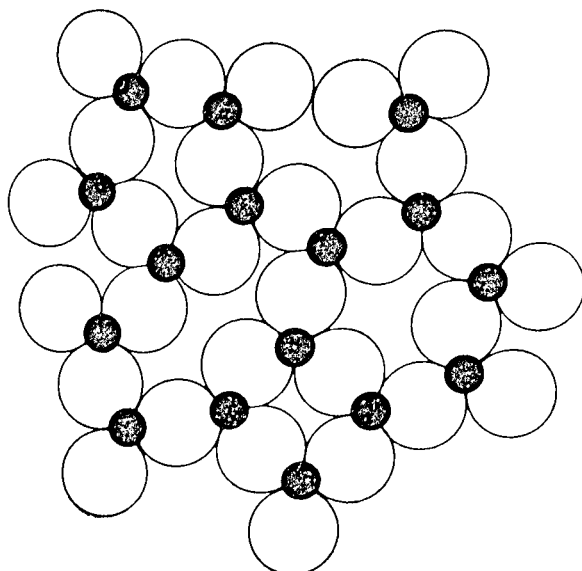
Vê-se pois afirmações que diferem tanto quanto a temperatura de fusão da sílica, como quanto à forma de obtenção do cristobalite, se de quartzo normal ou fundido.

Informa-nos, ainda, Van Vlack (17): «**um vidro de sílica pura é composto de unidades de SiO<sub>4</sub>** nas quais cada oxigênio é parte de dois **tetraedros** adjacentes (Fig. 1) (Para nós «vidro de sílica pura» é quartzo fundido).



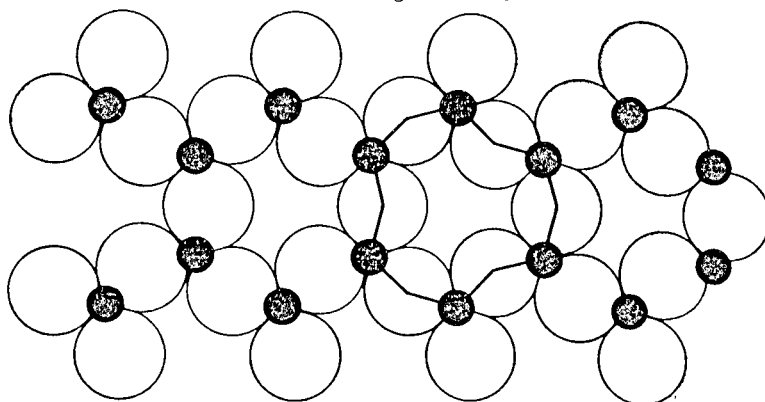
Arranjo tetraédrico do  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Apud Van Vlack, L. H. (17)

FIG. Nº 2



Estrutura plana da sílica fundida. Apud Van Vlack, L. H. (17)

Figura N.º 3



Estrutura plana da sílica cristalina. Apud Van Vlack, L. H. (17)

Seguindo com Van Vlack (17), temos, com relação à sílica fundida: «Sua curta fase de arranjo átomo-a-átomo é idêntica a da sílica cristalina» (Fig. 2 e 3). Por esta razão o **quartzo vítreo** ou **quartzo fundido**, **vidro de sílica** é também chamado

«Contudo, enquanto o **vidro de sílica** possui a **mesma fase curta de ordem átomo-a-átomo da sílica cristalina**, **êle não tem a fase longa de repetições da matriz cristalina da sílica cristalina**».

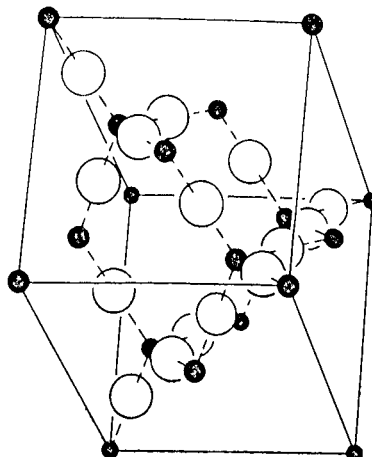
«O vidro de sílica pode ser comparado diretamente com um polímero estruturado, porque ambos estão ligados por valências primárias e nenhum tem cristalinidade» (fig. 2 e 3).

Dai se vê que a diferença entre a sílica cristalina e a sílica fundida é apenas na seqüência de arranjo atômico, que é o germen de uma for-

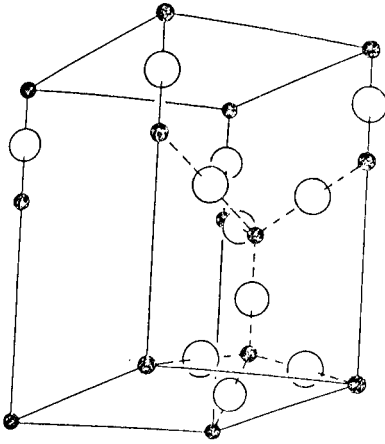
ma cristalina, na primeira.

Fato que nos prende a atenção às fig. 4 e 5, é nela podermos constata-

FIG. N.º 4



Estrutura espacial do cristobalite, Apud Van Vlack, L. H. (17)



Estrutura espacial da tridimite. Apud Van Vlack, L. H. (17)

tar que no cristobalite a concentração atômica (packing factor) é maior do que na tridimite, isto à temperatura ambiente.

Ocorre que, submetidos à ação do calor, vai haver um aumento nos espaços do «arrangement atom-to-atom» de que nos fala Van Vlack (17), porém em menor escala na tri-

dimite, que já possui maiores espaços no «arrangement atom-to-atom», do que no cristobalite.

Logo, o aumento de volume experimentado pelo cristobalite é maior do que o experimentado pela tridimite, quando sob a ação do calor (passagem de  $\alpha$  para  $\beta$ ).

O «packing factor» é calculado, segundo Van Vlack (17) pela forma:

$$APF = \frac{\text{volume de átomos}}{\text{volume de moléculas}}$$

que é o espaço efetivamente ocupado pelos átomos de uma substância dentro do espaço de sua molécula.

Poder-se-ia explicar, a partir daí, o aumento de volume da sílica, quando de suas inversões de forma e subforma alotrópicas, pelo fato de serem acompanhadas da modificação do seu «packing factor» e, conseqüentemente, mudança de arranjo cristalino.

Van Vlack (17) nos apresenta o cálculo abaixo, do «packing factor» do quartzo e do cristobalite, que transcrevemos literalmente:

$$\text{QUARTZO: } 2,65\text{g/cm}^3 = \frac{2,65 (6,02 \cdot 10^{23})}{60,1} \text{ SiO}_2\text{/cm}^3 = 2,64 \times 10^{22} \text{ SiO}_2\text{/cm}^3$$

$$APF = \frac{(2,64 \times 10^{22}) (4\pi/3) (0,39 \times 10^{-8})^3 + 2(1,32 \times 10^{-8})^3}{1,0} = 0,52$$

$$\text{Cristobalite: } 2,32\text{g/cm}^3 = \frac{2,32 (-6,02 \cdot 10^{23})}{(281 + 32,0)} \text{ SiO}_2\text{/cm}^3 = 2,31 \times 10^{22} \text{ SiO}_2\text{/cm}^3$$

$$\text{Cristobalite} = 2,31 \times 10^{22} \text{ SiO}_2\text{/cm}^3$$

$$APF = \frac{(2,31 \times 10^{22}) (4\pi/3) (0,30 \times 10^{-8})^3}{1,0} = 0,455$$

Sendo 2,65 e 2,32 as densidades do quartzo e do cristobalite, respectivamente, e que são calculadas pela forma abaixo, fornecida por Van Vlack (17):

$$\text{Densidade} = \frac{(\text{átomos/unidade de molécula}) (\text{grama/átomo})}{(\text{constante arranjo cristalino})^3}$$

Vemos que o quartzo possui maior «packing factor» que o cristobalite e portanto maior número de átomos por moléculas e conseqüentemente maior densidade. Ocorre que uma quantidade X de quartzo ao passar para a mesma quantidade X de cristobalite aumentará seu volume e possuirá outro arranjo cristalino.

E diz-nos Van Vlack (17): «Não é surpresa que outros alótropos de SiO<sub>2</sub> com alto «packing factor» sejam encontrados. O quartzo (SiO<sub>2</sub>), uma dessas fases, é, de fato, a mais prevalente fase sólida na face da terra».

As mesmas premissas levantadas anteriormente poderíamos estender às demais formas e sub-formas alotrópicas, porém não o fazemos, por tratar-se de assunto que segue o mesmo caminho da parte já citada.

## A SÍLICA NA ODONTOLOGIA

A sílica, além do seu emprêgo em todos os ramos da tecnologia, tem uma grande utilização em Odontologia; para confirmar, basta que percorramos os trabalhos de Coleman (2), Peyton et alii (5), Skinner & Phillips (8), Taylor, Paffenbarger & Sweeney (16), Smith (9), Souder & Paffenbarger (14), Sweeney (15) e

outros, que estudaram o assunto. Quer como componente dos revestimentos odontológicos, onde entra na proporção de 60 a 75%, quer como constituinte das porcelanas, onde se encontra na proporção de 74 a 81% ou como integrante dos cimentos de silicato, onde constitui 29 a 47%, encontramos-a sempre em quantidade ponderável.

Coleman (7), analisando ligas de ouro de uso odontológico e materiais acessórios, em 1928, foi dos primeiros a nos falar em sílica como elemento de revestimento odontológico, afirmando: «A maioria dos revestimentos ou materiais usados para fazer os moldes das fundições odontológicas, consistem, principalmente, de gêsso Paris e sílica». E, na tabela nº 2, tirada de seu trabalho, coloca: «Material silicioso (principalmente sílica)», nos mostrando não ter optado por qualquer variedade alotrópica da mesma.

E segue Coleman (2): «um número de revestimentos experimentais foram feitos e testados para determinar os efeitos da **textura da sílica** e da variação das proporções de gêsso Paris e **sílica**».

A maior preocupação de Coleman (2), foi com relação à textura da sílica empregada e sua percentagem, relacionada à expansão verificada, não tendo se referido à variedades

alotrópicas de sílica, como responsáveis por tal expansão, conforme nos comprovam mais tarde outros autores (1, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16).

Continuando com Coleman (2) temos: «A fim de determinar o efeito da finura da sílica na expansão térmica dos revestimentos, foram feitos testes de expansão térmica com um revestimento experimental nº 20, consistindo em 30% de gesso Paris e 70% de sílica fina». «Uma comparação de ambos indica que a finura da sílica tem muito pouco efeito sobre a expansão térmica dos revestimentos».

Como vemos, Coleman (2) preocupou-se com o tamanho das partículas da sílica usada, referindo-se ligeiramente à percentagem usada e a que mais lhe interessou (70% SiO<sub>2</sub> / 30% CaSO<sub>4</sub>), embora na tabela nº 2, tirada de seu trabalho, constem dez (10) tipos de revestimentos, com diferentes percentagens de sílica.

TAB. Nº 2

Com exceção de Van Vlack (17), Braeseo (1), Searle (7) Etherington (3) e Souder e Hidnert (11), os demais autores citados pesquisaram a sílica quer direta ou indiretamente, sempre relacionada à Odontologia.

Skinner & Phillips (8) estudando a sílica como componente maior dos cimentos de silicato e das porcelanas de uso odontológico, nos forneceram grandes informações sobre suas percentagens de uso, sem contudo se aprofundarem nas suas implicações físicas e químicas, o que compreendemos pela natureza de seus trabalhos.

Nas porcelanas odontológicas, segundo Skinner & Phillips (8), a sílica entra na proporção de 15% pura mais 59 a 66%, percentagem esta de sílica constante do feldespato empregado, o que nos dá uma percentagem de 74 a 81% de sílica.

Parece-nos de interesse dar maior atenção a este fato, pois sabemos das grandes alterações volumétricas das

TIPOS DE REVESTIMENTO	PERCENTAGEM EM P E S O										
	3	5	6	7	9	10	11	13	14	18	19
Gesso calcinado (CaSO <sub>4</sub> + 1/2H <sub>2</sub> O)	56	37	31	30	27	24	19	19	24	26	39
Anidrita (CaSO <sub>4</sub> )	---	---	---	---	---	---	---	77	74	---	---
Material Silicoso (Principalmente sílica)	41	59	67	68	72	73	80	2	-	72	58
Carbono (Principalmente grafite)	-	3	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Ácido Bórico	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1	2
Mat. corante/Impurezas	3	1	2	2	1	3	1	2	2	1	1

Composição aproximada dos revestimentos e compostos de gesso artificial.  
Apud Coleman, R. L. (2)



porcelanas, quando de sua manipulação, e a sílica se constitui no seu principal componente.

Inumeráveis outros trabalhos, em Odontologia, fizeram referências ao assunto sílica, entretanto, não os citamos aqui, por não se enquadrarem no espírito desta pesquisa bibliográfica.

## OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

**Observações** — Investigando a bibliografia apresentada, pudemos observar que:

1º — Sômente um trabalho, em Odontologia, refere-se especificamente a uma variedade alotrópica de sílica.

2º — Os trabalhos que se referem à sílica, o fazem de forma indireta, relacionando-se aos demais elementos constituintes dos revestimentos.

3º — Os trabalhos que se referem à matéria, em Odontologia, não são muitos, e os seus autores são invariavelmente os mesmos, quer em grupo, quer isoladamente.

4º — As pesquisas sôbre sílica, em Odontologia, mesmo de forma indireta, foram realizados em período anterior a 1946, sendo os trabalhos mais recentes, apenas de referência.

5º — No domínio da Tecnologia Geral, poucas obras completas existem sôbre o assunto e raros são os trabalhos de pesquisa mais aprofundada de períodos recentes.

## Conclusões —

Outrossim, as seguintes conclusões parecem-nos lícitas, em decorrência

de nossa investigação bibliográfica:

1º — O problema das transformações alotrópicas da sílica, em todos os seus aspectos, ainda constitue matéria controvertida, carente de maiores pesquisas e esclarecimentos;

2º — em Odontologia, tem a sílica aplicações fundamentais, em três campos distintos: cimentos de silicato, porcelanas e revestimentos;

3º — A principal discordância se situa na sílica fundida, quanto à sua possível ou não inversão em outras variedades alotrópicas;

4º — O principal quesito na ordem de interêsse para a Odontologia, tem sido o da expansão térmica das diversas variedades alotrópicas de sílica, objeto de estudos indiretos e pouco aprofundados, sem estabelecerem uma diretriz definitiva;

5º — A expansão térmica de cada forma alotrópica de sílica está correlacionada quantitativamente ao seu «packing-factor» e sua forma cristalina também se encontra diretamente ligada ao mesmo fato;

6º — A sílica deverá ser estudada a partir de sua infra-estrutura, a fim de que aspectos ainda obscuros possam ser esclarecidos, dando a possibilidade de perfeito contrôle de suas manifestações químicas e físicas, facilitando o perfeito uso dos produtos odontológicos de cuja composição ela participa;

7º — Finalmente, a expansão da sílica é uma manifestação atômica, sendo as formas alotrópicas e arranjos cristalinos, uma decorrência desta, e como tal deve ser estudada e pesquisada.

## RESUMO

O autor investigou, bibliograficamente, o assunto sílica e suas transformações alotrópicas, visando contribuir para o esclarecimento de questões fundamentais desta matéria, que ainda continuam carentes de maiores pesquisas.

Pudemos observar que poucos trabalhos de profundidade foram realizados sobre sílica e suas variedades alotrópicas, embora sua grande aplicação na moderna tecnologia, principalmente em Odontologia, setor de Materiais Dentários.

Observamos que nos domínios da Odontologia os trabalhos são poucos e foram abordados de forma indireta, sendo os autores invariavelmente os mesmos, quer isolados, quer em grupos.

Concluimos que a infra-estrutura da sílica é o ponto onde se devem buscar as explicações para os fenômenos da expansão térmica, modificação de arranjo cristalino e outras manifestações físicas e químicas deste material refratário.

Concluimos ainda que os fenômenos acima citados são decorrência de modificações da estrutura atômica da sílica e como tais devem ser estudados e pesquisados, a fim de que o uso da sílica torne-se adequado pelo perfeito controle de suas manifestações físicas e químicas.

## SUMMARY

The author has investigated bibliographically the matter of silica and its allotropic inversions, trying to

clarify some fundamental question regarding this refractory material.

Despite its great application in modern technology, specially in the Dental Materials sector of Dentistry, it was observed that few works have been published about silica and its allotropic varieties, that dealt with the subject in a profound manner.

It was also observed that the infra-structure of the silica is the basic point where the future research works should be realized. The author believes that at this point explanations may be located which will permit a preciser control of thermal expansion and other chemical and physical phenomena, such as allotropic varieties, crystalline patterns, conditions and time of formation of the same.

The author concludes that the above phenomena are a consequence of the atomic structure of the silica that may be explained by studies and research in this field, with the possibility of a correct use and control of the chemical and physical phenomena involved with this refractory material.

## SYNOPSIS

Bibliographic investigation about silica and its allotropic inversions. It was observed that few papers that dealt the subject in a profound manner, have been published. It was observed too, that the infra-structure of silica is the basic point where future research works should be realized and will permit a precise control

of thermal expansion and others Such phenomena are a consequence  
chemical and physical phenomena. of the atomic structure of Silica.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAESEO, P. — Étude des points de transformation par une méthode dilatométrique. *Annales de Physique*, Paris, 14:6, 1920.
2. COLEMAN, R.L. — **Physical properties of dental materials** (Gold alloys and accessory materials). Washington, National Bureau of Standards, Dec. 1928. Research Paper n° 32. p. 917-938.
3. ETHERRINGTON, H.G. — **Modern furnace technology**. 5. ed. London, Charles Griffin, 1961. 569p.
4. MAHLER, D.B. — Recent discoveries in dental education. *Journal of Dental Education*, Chicago, 28:161-163, 1964
5. PEYTON, F.A. et alii — **Restorative dental materials** St. Louis, Mosby, 1960. 542p.
6. SAZ, E. — **Análisis químico mineral — Análisis cualitativa**. 2. ed. Barcelona, Tip. Casal. v.1 832 p.
7. SEARLE, A.B. — **Refractory materials — Their manufacture and uses**. London, Charles Griffin, 1940.
8. SKINNER, E.W. & PHILLIPS, R.W. — **The science of dental materials**. 5. ed. Philadelphia and London, Saunders, 1960. 635p.
9. SMITH, J.C. — **The chemistry and metallurgy of dental materials**. Oxford, Blackwell, 1940. 323p.
10. SOSMAN, R.B. — **The properties of silica**. New York, Chemical Catalogue, 1927. p. 41-60.
11. SOUDER, W. & HIDNERT, P. — **Measurement on the thermal expansion of fused silica**. Washington, National Bureau of Standards, 1920. Scientific Paper n° 524.
12. SOUDER, W. & PAFFENBARGER, G.C. — **Physical properties of dental materials**. Washington, National Bureau of Standards, 1942. Circ. 433. p. 80-88.
13. SÜFFERT, L.W. — Elaboração e apresentação do artigo científico. *Revista da Faculdade de Odontologia de Pelotas*, Pelotas, 3:109-140, out., 1957.
14. SWEENEY, W.T. & PAFFENBARGER, G.C. — Dental casting: theory and practice. *Journal of Dental Research*, Chicago, 5:Oct., 1931.
15. SWEENEY, W.T. — Cristobalite for dental investment. *Journal of American Dental Association*, Chicago, 20:108-119, Jan., 1933.
16. TAYLOR, N.O. et alii — Dental inlay casting investments: physical properties and a specification. *Journal of American Dental Association*, Chicago, 17:2266, Dec., 1930.
17. VAN VLACK, L.H. — **Elements of materials science**. 2. ed. Massa-

- chussets and Palo Alto, Reading, London, Addison-Wesley, 1964. 445p.
18. VOLLAND, R.H. & PAFFENBARGER, G.C. — Cast gold inlay technic as worked out in the Cooperative Research at the National Bureau of Standards and applied by a group practicing dentists. **Journal of American Dental Association**, Chicago, 19:185-205, Feb., 1932.

#### OUTRAS REFERÊNCIAS

- ASGAR, K. et alii — Further investigation into the nature of hygroscopic expansion of dental casting investment. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, 8:673-684, Jul., 1958.
- FUSAYAMA, T. — Factors and technique of precision casting — Parts I and II. **Journal of Prosthetic Dentistry**, St. Louis, 9:468-485, 486-497, May-Jun., 1959.
- GLASSON, G.F. et alii — The effect of preheating on thermal expansion of silica-gypsum investments. **Journal of American Dental Association**, Chicago, 48:433-440, Apr., 1954.
- PESSÔA, E. — **Revestimentos odontológicos — contribuição ao estudo de suas propriedades físicas**. Pôrto Alegre, Gráfica Livraria do Globo, 1949. 98p. TESE.
- SETTINERI, L.I.C. — **Polimeria — borrachas, plásticos e resinas**. Pôrto Alegre, Gráfica «A Coruja», 1957. 25p. TESE.