

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NICELE BRITO PIMENTEL**

**Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato  
do sistema  $B_2O_3 - CaO - Li_2O$**

**DOURADOS-MS**

**2016**



**NICELE BRITO PIMENTEL**

**Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato  
do sistema  $B_2O_3 - CaO - Li_2O$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza.

**DOURADOS-MS**

**2016**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).**

P644s Pimentel, Nicele Brito.  
Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato do sistema  $B_2O_3 - CaO - Li_2O$ . / Nicele Brito Pimentel. – Dourados, MS : UFGD, 2016.  
78p.

Orientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza.  
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.

1. Vidros Borato. 2. DRX. 3. DTA. 4. FTIR. 5. EI. I.  
Título.

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.**

**©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.**



## Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Síntese e Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Borato do Sistema  $B_2O_3$  - CaO -  $Li_2O$ ", de autoria de Nicele Brito Pimentel, apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.

*José Ezequiel de Souza*

Prof. Dr. José Ezequiel de Souza (Orientador-UFGD)  
Presidente da Banca Examinadora

*André Luiz Martinez*

Prof. Dr. André Luiz Martinez  
Membro Examinador (UFGD)

*Sandro Márcio Lima*

Prof. Dr. Sandro Márcio Lima  
Membro Examinador (UEMS)

Dourados/MS, 31 de março de 2016



**Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais,  
Plínio de Quevedo Pimentel e  
Anália Brito Pimentel**





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar comigo em todos os instantes e por ter proporcionado minha existência com saúde, me iluminando e ajudando a superar cada obstáculo enfrentado durante essa caminhada.

Aos meus pais, Plínio de Quevedo Pimentel e Anália Brito Pimentel, por acreditarem na minha capacidade e sempre me apoiarem, sem nunca medir esforços para que eu pudesse alcançar os meus objetivos em todas as etapas da minha vida.

Ao meu amigo, namorado e esposo Roni Von Ferreira Alves, que sempre me ajudou e apoiou em todo esse período.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Ezequiel de Souza, por toda dedicação, aconselhamentos e ensinamentos, os quais foram fundamentais para realização deste trabalho.

A Profa. Dra. Seila Rojas de Souza, pelos ensinamentos e apoio dado, os quais muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os demais professores que de forma direta ou indireta contribuíram para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Aos técnicos e amigos dos laboratórios: Enderson, Eliene, Poliane, Esmael e Willian pela amizade, pela convivência e por toda ajuda prestada.

As agências financiadoras: Capes, Fundect e Cnpq, pelo apoio financeiro.

Ao grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC / USP) pela parceria na realização das caracterizações.

A todos os meus amigos, pela amizade, apoio, companheirismo, convivência e cumplicidade, sendo fundamentais no decorrer desse trabalho.

Enfim, a todas as pessoas que de uma forma ou de outra contribuíram com este trabalho, muitas vezes com palavras de incentivo, apoio e conselhos.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.



*“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”*

Theodore Roosevelt



## RESUMO

Neste trabalho foram preparadas amostras de vidros nas composições  $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$  em porcentagem molar (com  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 33$ ), referidas como CaBO ( $x = 0$ ), CaLiBO ( $x = 5, 10, 15, 20$  e  $30$ ) e LiBO ( $x = 33$ ), com o objetivo de avaliar suas propriedades estruturais e elétricas. Empregou-se o processo convencional de fusão e moldagem, usando quantidades apropriadas dos reagentes, em temperaturas inferiores a  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Após o preparo das amostras foi possível observar uma aparência homogênea e transparente, sem evidências de devitrificação, o que foi confirmado por Difractometria de Raios X (DRX). Devido ao aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  nas amostras vítreas houve uma mudança em suas propriedades físico-químicas, as quais foram avaliadas com as técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR) e a Espectroscopia de Impedância (EI). A partir da análise térmica foram constatadas curvas típicas de materiais vítreos e observou-se que o aumento de  $\text{Li}_2\text{O}$  fez com que as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) diminuíssem, pois o  $\text{Li}_2\text{O}$  é incorporado na estrutura do vidro atuando como um modificador da rede vítrea. Considerando a diferença  $T_x - T_g$  as amostras que apresentaram maior estabilidade térmica foram CaBO e CaLiBO nas composições  $x = 5, 10, 15$  e  $20\%$  em mol. Mudanças das propriedades térmicas das amostras se relacionam com as variações estruturais avaliadas por FTIR, sendo que com a adição de até  $10\%$  de  $\text{Li}_2\text{O}$  é possível observar o favorecimento da conversão de unidades  $\text{BO}_3$  em unidades  $\text{BO}_4$ . Após este limite de composição, tem-se um aumento de oxigênio não-ligantes e prevalência de unidades  $\text{B}\text{O}_3$  assimetricamente conectadas. Ainda com relação à adição de  $\text{Li}_2\text{O}$ , pelos resultados obtidos por EI foi possível observar uma diminuição na resistividade elétrica, com variações maiores que 10 ordens de grandeza, quando esta propriedade é avaliada na temperatura de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta diminuição provavelmente está relacionada não só ao aumento de oxigênios não-ligantes mas principalmente à mobilidade dos íons  $\text{Li}^+$  os quais tem menor raio iônico quando comparado ao raio iônico do íon  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Palavras-chave:** Vidros Borato, DRX, DTA, FTIR, EI.



## ABSTRACT

In this work, glass samples were prepared in the compositions  $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$  in mol% (with  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 33$ ) and referred to as CaBO ( $x = 0$ ), CaLiBO ( $x = 5, 10, 15, 20$  and  $30$ ) and LiBO ( $x = 33$ ), in order to assess their structural and electrical properties. We used the conventional melting process and casting at temperatures lower than  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  and by using appropriate amounts of the raw materials. After preparation of the samples, we observed a homogeneous and transparent appearance, with no evidence of devitrification, which was confirmed by X-Ray Diffraction (XRD). Due to the increased concentration of  $\text{Li}_2\text{O}$  in the vitreous samples there was a change in their physicochemical properties, which were evaluated with the techniques of Differential Thermal Analysis (DTA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Impedance Spectroscopy (IS). From the thermal analysis typical curves of vitreous materials were observed and it was observed that the increase of  $\text{Li}_2\text{O}$  turned the glass transition temperature ( $T_g$ ) lessened as the  $\text{Li}_2\text{O}$  is incorporated into the glass structure acting as a modifier of the network glass. Considering the difference  $T_x - T_g$  the samples that showed higher thermal stability were CaBO and CaLiBO in the compositions  $x = 5, 10, 15$  and  $20$  mol %. Changes in the thermal properties are related with structural variations checked by FTIR. With  $\text{Li}_2\text{O}$  addition up to  $10\%$  it is possible to observe the favoring of the conversion of  $\text{BO}_3$  in  $\text{BO}_4$  units. From that composition point, there is a rising of non-bridging oxygen and prevalence of asymmetrically connected  $\text{BO}_3$  units. With respect to the addition of  $\text{Li}_2\text{O}$ , from the results obtained by IS we observed a decrease in electrical resistivity, reaching greater variations than 10 orders of magnitude, when this property is assessed at  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . This decrease probably is related with the rising of non-bridging oxygen and the mobility of the  $\text{Li}^+$  ions, which have a smaller ionic radius when compared to the ionic radius of ion  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Keywords:** Borate glasses, XRD, DTA, FTIR, IS.





## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação bidimensional: (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético de composição  $A_2O_3$ ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, evidenciando ausência de simetria e periodicidade ( $\bullet = O$  e  $\circ = A$ ). Figura extraída e adaptada da Ref. [2]. 29
- Figura 2:** Variação do volume específico com a temperatura. L: Líquido; LS: Líquido super-resfriado;  $T_g$ : temperatura de transição vítrea;  $T_f$ : temperatura de fusão. Figura extraída e adaptada da Ref. [3]. 30
- Figura 3:** Ilustração das unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a)  $(BO_3)^{-3}$ ; (b)  $(BO_4)^{-5}$ ; (c) anel boroxol  $(B_3O_6)^{-3}$ ; (d) triborato  $(B_3O_7)^{-5}$ ; (e) ditriborato  $(B_3O_8)^{-7}$ ; (f) pentaborato  $(B_5O_{10})^{-5}$ ; (g) tripentaborato  $(B_2O_{12})^{-9}$  e (h)  $(B_5O_{13})^{-7}$ . Figura extraída da Ref. [18]. 32
- Figura 4:** Diagrama de fases de equilíbrio do sistema  $CaO - B_2O_3$ . Figura extraída da Ref. [20]. 33
- Figura 5:** Diagrama de fase de equilíbrio do sistema  $Li_2O - B_2O_3$ . Figura extraída da Ref. [21]. 34
- Figura 6:** Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas, para uma única frequência. Figura extraída da Ref. [23]. 38
- Figura 7:** Representação das correntes elétricas em um circuito  $R||C$  paralelo. 41
- Figura 8:** Representação do diagrama de Nyquist para um circuito  $R||C$  paralelo. Figura extraída da Ref. [31]. 42
- Figura 9:** Representação de um diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado. 43
- Figura 10:** Imagem fotográfica de todas as composições amostrais, após a finalização do processo de fusão e moldagem. 49
- Figura 11:** Curva típica de análise térmica de um vidro exibindo um pico exotérmico devido à cristalização, e um pico endotérmico devido à fusão do material. Figura extraída e adaptada da Ref. [4]. 51
- Figura 12:** Amostras cortadas com espessuras de aproximadamente 2 mm e submetidas a polimento. 53

<b>Figura 13:</b>	Amostras cortadas com espessura de aproximadamente 0,5 mm e recobertas com tinta platina.	55
<b>Figura 14:</b>	Difratogramas de raios X de todas amostras, obtidos pelo método do pó.	59
<b>Figura 15:</b>	Curvas de análise térmica diferencial (DTA) obtidas durante aquecimento para todas as composições preparadas.	60
<b>Figura 16:</b>	Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), em função da composição (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos).	61
<b>Figura 17:</b>	Diferença de temperaturas $\Delta T = (T_x - T_g)$ em função da composição (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos).	62
<b>Figura 18:</b>	Espectros de absorção FTIR de todas as composições. As bandas deconvoluídas foram obtidas para o espectro da amostra CaBO, e as linhas tracejadas indicam os máximos das mesmas.	63
<b>Figura 19:</b>	Comparação qualitativa entre os espectros de absorção no FTIR para as amostras, CaBO, CaLiBO-05 e CaLiBO-10.	65
<b>Figura 20:</b>	Comparação qualitativa entre os espectros de absorção no FTIR para as amostras, CaLiBO-10, CaLiBO-20, CaLiBO-30 e LiBO.	65
<b>Figura 21:</b>	Diagramas de impedância, em termos da resistividade complexa, da amostra CaLiBO-15 para as temperaturas de 237, 261 e 285 °C.	66
<b>Figura 22:</b>	Gráfico de Arrhenius para os valores de resistividade elétrica DC das amostras vítreas (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos para facilitar a estimativa dos valores de resistividade a 300 °C).	67
<b>Figura 23:</b>	Variação da Energia de Ativação ( $E_a$ ) e da resistividade elétrica ( $\rho$ ) a 300 °C em função da composição das amostras.	68
<b>Figura 24:</b>	Variação da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) em função do inverso da temperatura absoluta.	69
<b>Figura 25:</b>	Variação do fator de descentralização ( $\alpha$ ) em função do inverso da temperatura absoluta.	70
<b>Figura 26:</b>	Fator de descentralização ( $\alpha$ ) estimado para as temperaturas de 50, 100, 200, 300 e 400 °C.	70

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Relação entre os formalismos derivados da impedância com $\vartheta = i\omega C_0$ [24].	39
<b>Tabela 2:</b>	Valores típicos de capacitância e as possíveis interpretações em termos da origem. Adaptada das referências [28-30].	40
<b>Tabela 3:</b>	Composições nominais das amostras em estudo.	47
<b>Tabela 4:</b>	Temperaturas de fusão e recozimento de todas as amostras preparadas.	48
<b>Tabela 5:</b>	Dimensões de todas amostras e valores do fator geométrico (em centímetros).	54
<b>Tabela 6:</b>	Temperaturas dos eventos térmicos ( $T_g$ , $T_x$ , $T_c$ e $T_m$ ) de todas as composições sintetizadas e valores dos parâmetros $\Delta T$ , $K_H$ e $K_W$ .	60
<b>Tabela 7:</b>	Atribuições feitas para os espectros ilustrados na Figura 18.	64
<b>Tabela 8:</b>	Valores estimados de resistividade elétrica ( $\rho$ ) a 300 °C e Energia de Ativação Aparente ( $E_a$ ) para todas as composições estudadas.	68



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>27</b>
2.1	Vidros: História	27
2.2	Definição de vidros e de transição vítrea	28
2.3	Vidros boratos: estrutura	31
2.4	Vidros do sistema $B_2O_3 - CaO$ (CaBO) e $B_2O_3 - Li_2O$ (LiBO)	32
2.5	Propriedades Elétricas	35
2.5.1	Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância (EI)	36
2.5.2	Análise dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes	40
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
3.1	Preparo das amostras	47
3.2	Técnicas de caracterização	50
3.2.1	Difratometria de Raios X (DRX)	50
3.2.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	50
3.2.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)	52
3.2.4	Espectroscopia de Impedância (EI)	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>59</b>
4.1	Difratometria de Raios X (DRX)	59
4.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	60
4.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)	62
4.4	Espectroscopia de Impedância (EI)	66
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>75</b>



# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**





## 1 INTRODUÇÃO

Vidros são materiais conhecidos pelo homem desde aproximadamente 12.000 a.C. Alguns historiadores afirmam que estão entre os materiais mais antigos utilizados pelo homem, sendo conhecidos desde o início dos primeiros registros históricos [1-4]. A palavra vidro é derivada do termo em Latim *Glaesum*<sup>†</sup> e foi utilizada para se referir a um material brilhante e transparente. Outras palavras usadas frequentemente para se referir aos vidros são “vítreo”, originária da palavra latina *Vitrum* (ou seja, transparente ou claro) e “amorfo” proveniente do grego *Amorphe* (ou seja, sem forma) [1].

A utilização dos vidros continua sendo muito importante nos dias atuais, pois este tipo de material pode ser empregado em diversas áreas, como por exemplo: na construção civil, usados em fachadas, coberturas, pisos, divisórias, portas, janelas, escadas e paredes; no setor industrial, aplicados na fabricação de lâmpadas, fornos, instrumentos laboratoriais, soldas e selantes, fibras de vidro, e vidros ópticos; na área científico-tecnológica, aplicados em dispositivos eletroquímicos e eletrocromicos como baterias, sensores, displays, etc. [2-6].

Nos últimos anos pesquisas na área de vidros têm ganhado novos impulsos, especialmente em vidros à base de óxido de silício. A taxa de publicação de artigos em vidros também tem crescido, entretanto o número de patentes emitidas em todo mundo ultrapassa o número de artigos científicos publicados, demonstrando um alto nível de pesquisas tecnológicas. Outras famílias de vidros também vêm sendo objeto de estudos, entre elas destacam-se os vidros fosfatos, boratos, teluretos e germanatos [7,8].

Matrizes vítreas a base de Óxido de Boro vem sendo investigadas para potenciais aplicações. O Trióxido de Diboro – ou simplesmente Óxido de Boro ( $B_2O_3$ ) – é um típico material formador vítreo, com um ponto de fusão relativamente baixo, o que facilita o seu preparo, reduzindo custos de produção [9,10]. Uma grande diversidade de unidades estruturais compõe a rede vítrea formada por vidros a base de boro, favorecendo a aceitação de ampla quantidade de dopantes terras raras ou metais de transição [10].

A aplicação dos vidros a base de  $B_2O_3$  pode ser ampliada, ao utilizar a adição de metais alcalinos e óxidos de metais alcalinos-terrosos, os quais melhoram suas propriedades físico-químicas, como a estabilidade térmica, em comparação com vidros de Óxido de Boro

---

<sup>†</sup> Compare com o termo em inglês *glass*

puro [10,9]. De fato, vidros  $B_2O_3$  apresentam elevada higroscopicidade, sendo necessárias modificações composicionais que reduzam ou eliminem tal problema, sem que haja perda de flexibilidade de fabricação em temperaturas mais baixas que as temperaturas utilizadas no preparo de vidros silicatos [4,11].

Nesse sentido, vidros Borato de Cálcio, na composição Tetraborato de Cálcio ( $CaB_4O_7$ ), são atrativos por sua baixa higroscopicidade, além de apresentarem baixa temperatura de fusão, alta estabilidade térmica e considerável transparência. Porém, na fusão do sistema binário  $B_2O_3 - CaO$ , ocorre uma separação de fase líquido-líquido, havendo necessidade de aumentar a temperatura de fusão do mesmo para, assim, obter um líquido homogêneo. A adição de Óxido de Lítio nos vidros Tetraborato de Cálcio, impede a separação de fases líquido-líquido, permitindo a obtenção das amostras em menor temperatura [11,12].

No nosso grupo de pesquisa tem sido desenvolvidos trabalhos com Tetraborato de Cálcio puro (33,33 % mol de  $CaO - 66,67$  % mol de  $B_2O_3$ ), Tetraborato de Cálcio dopado com Európio (99 % mol de  $CaB_4O_7 : 1$  % mol de  $Eu_2O_3$ ), Tetraborato de Cálcio e Lítio (90 % mol de  $CaB_4O_7 - 10$  % mol de  $Li_2O$ ) e Tetraborato de Cálcio e Lítio dopado com Európio (89 % mol de  $CaB_4O_7 - 10$  % mol de  $Li_2O : 1$  % mol de  $Eu_2O_3$ ), verificando que o Óxido de Lítio apresenta uma forte influência nas temperaturas características dos vidros, diminuindo a temperatura de transição vítrea e impedindo a separação de fase líquido-líquido, frequentemente observada no sistema binário  $CaO - B_2O_3$  [12]. Esse fato motivou o interesse em desenvolver uma série de vidros partindo do Tetraborato de Cálcio e aumentando a concentração de Lítio, até chegar ao Tetraborato de Lítio, para investigar assim as mudanças nas suas propriedades estruturais e elétricas.

Considerando todas essas características e informações, o objetivo desse trabalho foi sintetizar amostras de vidro nas composições  $67B_2O_3 - (33-x)CaO - xLi_2O$ , com  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30$  e  $33$  % em mol, daqui em diante referidos como  $CaBO$  ( $x = 0$ ),  $CaLiBO$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  e  $30$ ) e  $LiBO$  ( $x = 33$ ), pelo método de fusão e moldagem, utilizando Óxido de Boro e Carbonatos de Cálcio e Lítio como matérias-primas, e caracterizá-las por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR) e Espectroscopia de Impedância (EI), visando um entendimento de suas propriedades físico-químicas.

**CAPÍTULO 2**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**



---

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma breve exposição dos principais temas e definições tratados no decorrer desta dissertação, começando pela história dos vidros desde suas primeiras aparições até o início da fabricação pelo homem. Será dada a definição de vidros e de transição vítrea evidenciando os processos de sua formação. Também serão descritos os vidros boratos, em termos de classificação e estrutura, e os diagramas de fases utilizados. Por fim, serão abordadas as propriedades elétricas relacionadas aos materiais vítreos.

### 2.1 Vidros: História

Apesar dos materiais vítreos serem conhecidos há bastante tempo, nem sempre foram fabricados pelo homem. Nas erupções vulcânicas, por exemplo, pode haver a formação de vidros quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, posteriormente, solidificadas. Vidros naturais como as obsidianas e os tectitos permitiram aos humanos, na Idade da Pedra, confeccionar ferramentas de corte para uso doméstico e para sua defesa. O primeiro indício de produção de vidros artificiais foi registrado no Egito e data de pelo menos 7000 a.C., porém, o início de sua fabricação pelo homem é considerado ainda incerto [2].

A produção por fusão de matérias-primas é a maneira mais comum de obtenção de vidros e vem sendo feita a milhares de anos. Segundo Shelby, a combinação de sal ( $\text{NaCl}$ ) e talvez ossos ( $\text{CaO}$ ), presentes em pedaços de madeira utilizados para fazer fogo sobre a areia ( $\text{SiO}_2$ ), na beira da água salgada do mar (Mediterrâneo), reduziria o ponto de fusão, fazendo com que vidro bruto, de baixa qualidade, pudesse ser formado. Um tempo depois foi encontrado pedaços desses vidros na areia e reconheceu-se sua natureza incomum. Logo perceberam que o vidro encontrado nos restos dessas fogueiras podiam ser produzidos intencionalmente, e descobriu-se a combinação de materiais que levaram a formação dos primeiros vidros utilizados na confecção de vasos e utensílios para decoração [2-4].

Com o passar dos anos, em torno do primeiro século a.C., foi desenvolvida a técnica de sopragem, na qual um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento, com uma abertura de 1 cm de diâmetro, possibilitava ao vidreiro introduzi-lo no forno contendo a massa de vidro fundida e retirar uma certa quantidade que, soprada pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Data-se desta época, também, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidros padronizadas. A partir

dessa técnica a qualidade dos frascos e garrafas de vidro foram melhoradas e as taças de vidros tornaram-se populares [2,4].

Os vidros coloridos tornaram-se comuns, a partir do advento de técnicas para a produção de diversas cores, as quais foram consideradas segredos de família, e eram passadas de geração em geração de artesãos. Um exemplo clássico a ser citado é a produção de vidros vermelhos, os quais eram obtidos através da inclusão de ouro na massa fundida. Porém, é importante salientar que os primeiros vidros incolores só foram obtidos por volta de 100 d.C., com a introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção em altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, permitindo uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes [2-4].

## **2.2 Definição de vidros e de transição vítrea**

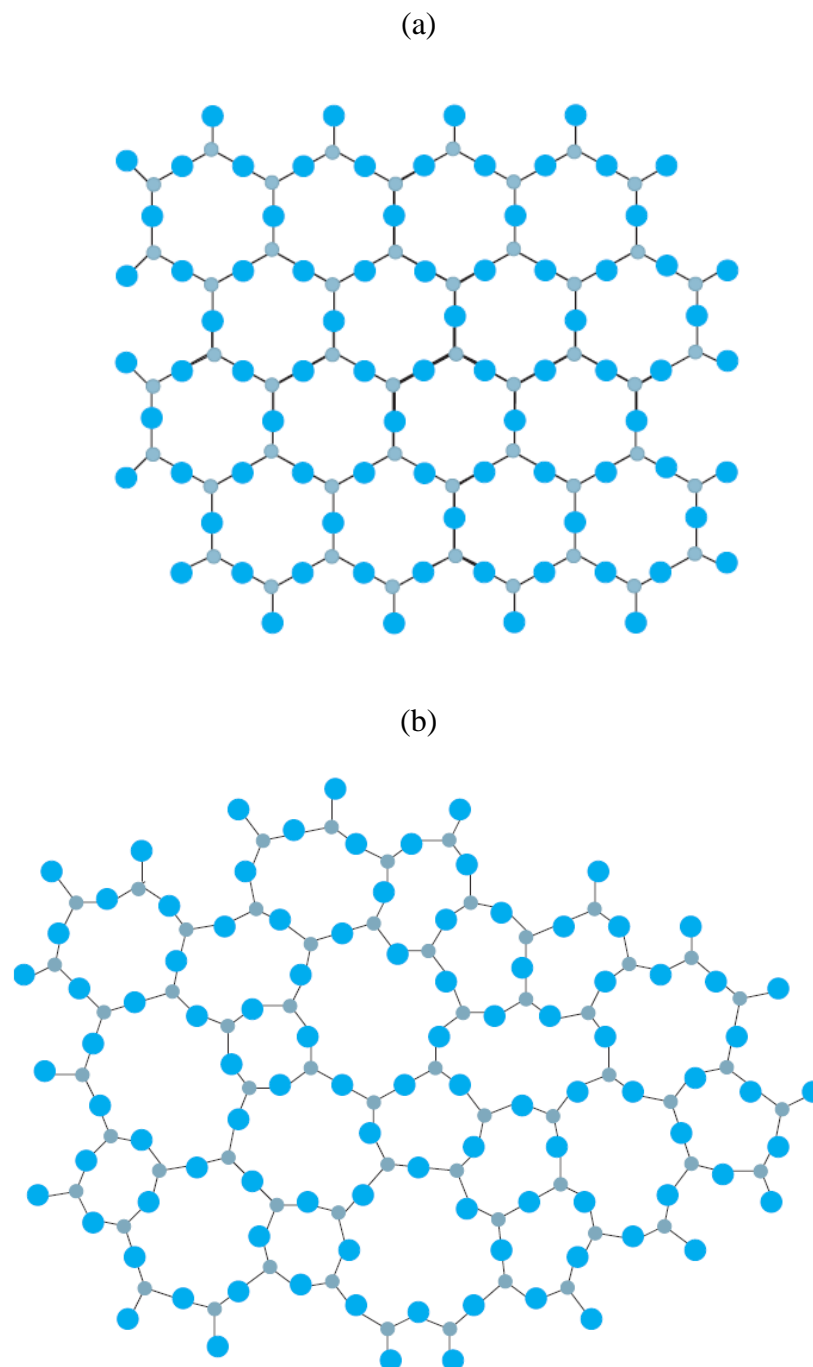
De acordo com Zarzycki “um vidro é um sólido não cristalino que exhibe um fenômeno de transição vítrea”, em que o correspondente estado físico pode ser chamado estado vítreo. Para Shelby “vidro é um sólido amorfo (não cristalino), com ausência completa de ordem ao longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [4,13].

Para a formação de vidros por fusão/resfriamento, Zachariasen firmou uma base estrutural propondo que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente” [14]. Assim, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional, seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. Na Figura 1a está ilustrada uma representação bidimensional de um cristal hipotético de composição  $A_2O_3$  demonstrando um arranjo cristalino simétrico e periódico. Já na Figura 1b é ilustrada a rede do vidro para o mesmo composto, caracterizando a ausência de simetria e periodicidade [2,14].

Vidros podem ser sintetizados através de diversos processos alternativos com temperaturas baixas, evitando a cristalização. Como exemplos podem ser citados a deposição química por vapor (ou seja, condensação de vapor em um substrato frio), o processo sol-gel (preparação de um gel partindo de uma solução química, seguida de densificação para o estado vítreo) e o desordenamento de um material inicialmente cristalino, formando um vidro. Todavia, por tradição, os vidros convencionais são produzidos pelo método de fusão e

moldagem seguido de um rápido resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, geralmente em altas temperaturas e, posteriormente, um rápido resfriamento do fundido, obtendo assim um sólido rígido não cristalino [2].

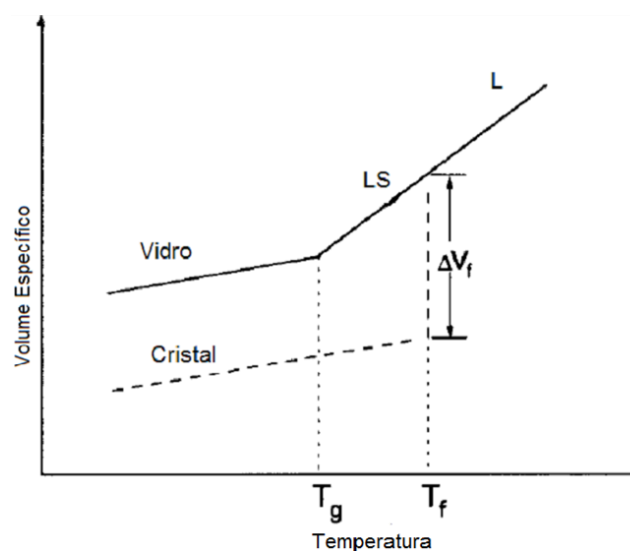
**Figura 1:** Representação bidimensional: (a) arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal hipotético de composição  $A_2O_3$ ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, evidenciando ausência de simetria e periodicidade (● = O e ● = A). Figura extraída e adaptada da Ref. [2].



No processo de preparação de um vidro a partir de um material no estado líquido, podem ocorrer duas transições: transição líquido/cristal ou transição líquido/vidro, o que significa que o arranjo estrutural interno do material pode passar por diferentes caminhos, dependendo da taxa de resfriamento [1,3]. Assim, o processo de formação do vidro pode ser representado como na Figura 2. De acordo com a figura, um líquido (L) é submetido a um processo gradativo de resfriamento até atingir uma temperatura denominada de temperatura de fusão,  $T_f$ . Neste ponto o líquido pode cristalizar-se e sofrer uma descontinuidade no volume específico (ou seja, contrair-se) e a transição que ocorre é do tipo líquido/cristal, ou passar para um estado líquido super-resfriado LS (transição líquido/vidro) sem descontinuidade em  $T_f$ , ou seja, sabendo que o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração de volume do líquido inicial. Quando a temperatura sofre uma diminuição ainda maior, a viscosidade aumenta e, ao atingir a temperatura de transição vítrea  $T_g$ , sofre uma transformação, passando ao estado vítreo, apresentando uma viscosidade de aproximadamente  $10^{13}$  poise [3].

Abaixo da temperatura de transição vítrea prevalecem as características de um sólido não cristalino, não há mais possibilidade de rearranjos moleculares e atômicos, e as características de fluídos são perdidas prevalecendo as características de um sólido amorfo. Se a taxa de resfriamento não for alta o suficiente para produzir um vidro, o líquido sofre o processo de devitrificação, que é a cristalização indesejada durante o processo de preparação do vidro [3].

**Figura 2:** Variação do volume específico com a temperatura. L: Líquido; LS: Líquido super-resfriado;  $T_g$ : temperatura de transição vítrea;  $T_f$ : temperatura de fusão. Figura extraída e adaptada da Ref. [3].





---

Assim, a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , é um parâmetro de considerável importância em um processo de manufatura ou caracterização de um vidro, sendo dependente da taxa de resfriamento do líquido. Entretanto, a transição vítrea não ocorre em uma temperatura bem definida, mas sim em um intervalo de temperatura. A temperatura de transição vítrea é diferente do ponto de fusão, este último sendo fixo a pressão constante, podendo ocorrer apenas uma ligeira variação de seu valor, dependendo da taxa de resfriamento. Logo, para taxas maiores a  $T_g$  é deslocada para temperaturas mais altas, já o resfriamento mais lento causa o deslocamento da  $T_g$  para temperaturas menores [2].

### 2.3 Vidros boratos: estrutura

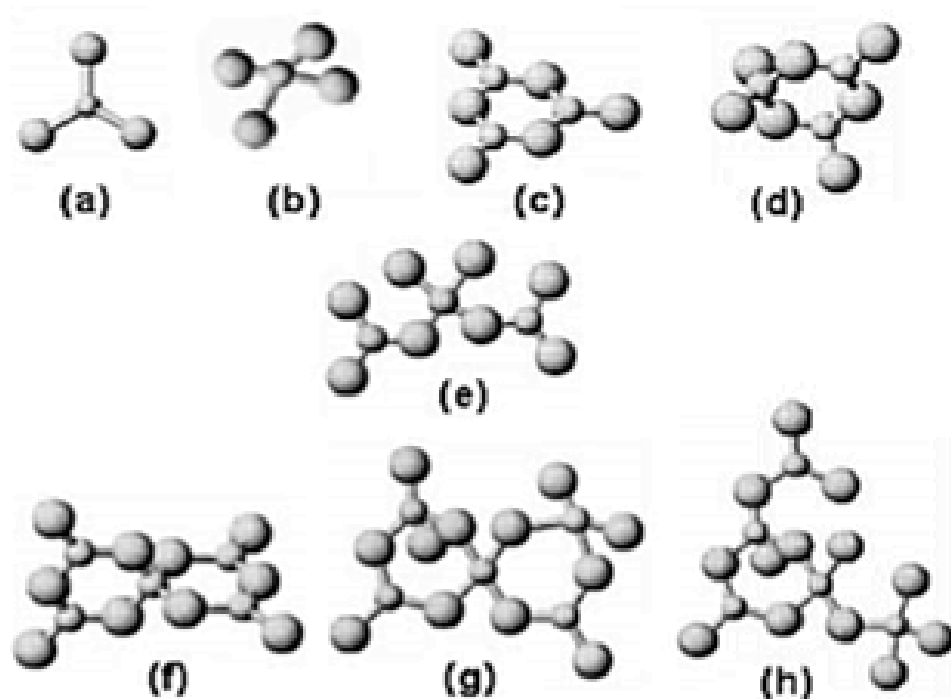
Os vidros são classificados de acordo com sua composição química e seus tipos de ligação, sendo os vidros óxidos (silicatos, boratos, fosfatos, etc.) os mais utilizados e estudados. O Óxido de Boro,  $B_2O_3$ , é um composto relativamente barato, de composição simples, e que pode ser obtido na fase vítrea. Alguns resultados de espalhamento Raman, propõem que os átomos de boro se apresentam com coordenação igual a 3 no vidro  $B_2O_3$  puro. Assim o grupo estrutural presente consiste em um anel boroxol  $(B_3O_6)^{-3}$  formado a partir de triângulos planares  $(BO_3)^{-3}$ , e cada triângulo  $(BO_3)^{-3}$  é ligado a outro por meio de oxigênios ligantes [15,16].

A adição de compostos modificadores ao sistema vítreo  $B_2O_3$ , de início proporciona o aumento do número de coordenação dos átomos de boro de 3 para 4, como consequência da conversão de triângulos  $(BO_3)^{-3}$  em tetraedros  $(BO_4)^{-5}$ . Assim, esta conversão de triângulos em tetraedros resulta na formação de oxigênios não-ligantes, ou seja, que não ligam duas unidades estruturais, o que provoca uma diminuição na conectividade do sistema [16,17].

Nos grupos aniônicos,  $(BO_3)^{-3}$  triangular e plano e ainda  $(BO_4)^{-5}$  tetraédrico, cada átomo de oxigênio efetua somente uma ligação covalente com o átomo de boro central, podendo se ligar a outros átomos de boro, quando se assume que nenhum oxigênio não-ligante está em formação. Decorrente disso é possível formar grupos complexos, a partir da conexão de vários grupos  $(BO_3)^{-3}$  ou  $(BO_4)^{-5}$ , como anéis e cadeias lineares [16,17].

Alguns grupos aniônicos formados a partir da conexão dos grupos  $(BO_3)^{-3}$  e  $(BO_4)^{-5}$ , que são denominados de unidades superestruturais, presentes em diversos compostos boratos, estão ilustrados na Figura 3.

**Figura 3:** Ilustração das unidades básicas e grupos estruturais de boratos: (a)  $(\text{BO}_3)^{-3}$ ; (b)  $(\text{BO}_4)^{-5}$ ; (c) anel boroxol  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{-3}$ ; (d) triborato  $(\text{B}_3\text{O}_7)^{-5}$ ; (e) ditriborato  $(\text{B}_3\text{O}_8)^{-7}$ ; (f) pentaborato  $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{-5}$ ; (g) tripentaborato  $(\text{B}_2\text{O}_{12})^{-9}$  e (h)  $(\text{B}_5\text{O}_{13})^{-7}$ . Figura extraída da Ref. [18].



Dependendo da presença de elementos modificadores de rede ou intermediários, os vidros podem apresentar diferentes proporções das unidades  $(\text{BO}_3)^{-3}$ ,  $(\text{BO}_4)^{-5}$  e unidades superestruturais [16]. Nos vidros boratos de cálcio contendo alta concentração de CaO, a estrutura predominante é formada por grupos pentaboratos, ortoboratos e metaboratos  $(\text{B}_3\text{O}_9)$ . Os vidros contendo baixa concentração de CaO apresentam uma estrutura interna contendo principalmente anéis boroxol e uma pequena quantidade de grupos pentaboratos [19].

#### 2.4 Vidros do sistema $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (CaBO) e $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ (LiBO)

O sistema  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ , ou simplesmente CaBO, foi estudado em 1932 por Carlson com o objetivo de construir o diagrama de fases de equilíbrio [20]. Sendo o único diagrama de fases encontrado na literatura, o mesmo foi utilizado como referência para os eventos térmicos relacionados à amostra CaBO ( $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ) [18].

A Figura 4 apresenta este diagrama de fases de equilíbrio onde a fase  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  está representada por  $\text{CaO} - 2\text{B}_2\text{O}_3$ . O sistema abrange quatro compostos:  $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ .

O Borato de Cálcio, ou Tetraborato de Cálcio,  $\text{CaO} - 2\text{B}_2\text{O}_3$ , ocorre como fase principal em todas as misturas contendo até cerca de 28 % em massa de  $\text{CaO}$ . Como usualmente preparados permanece na forma de um vidro, mas ao ser aquecido por alguns minutos a uma temperatura pouco abaixo do ponto de fusão, pode ocorrer uma devitrificação. O ponto de fusão é de  $(986 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

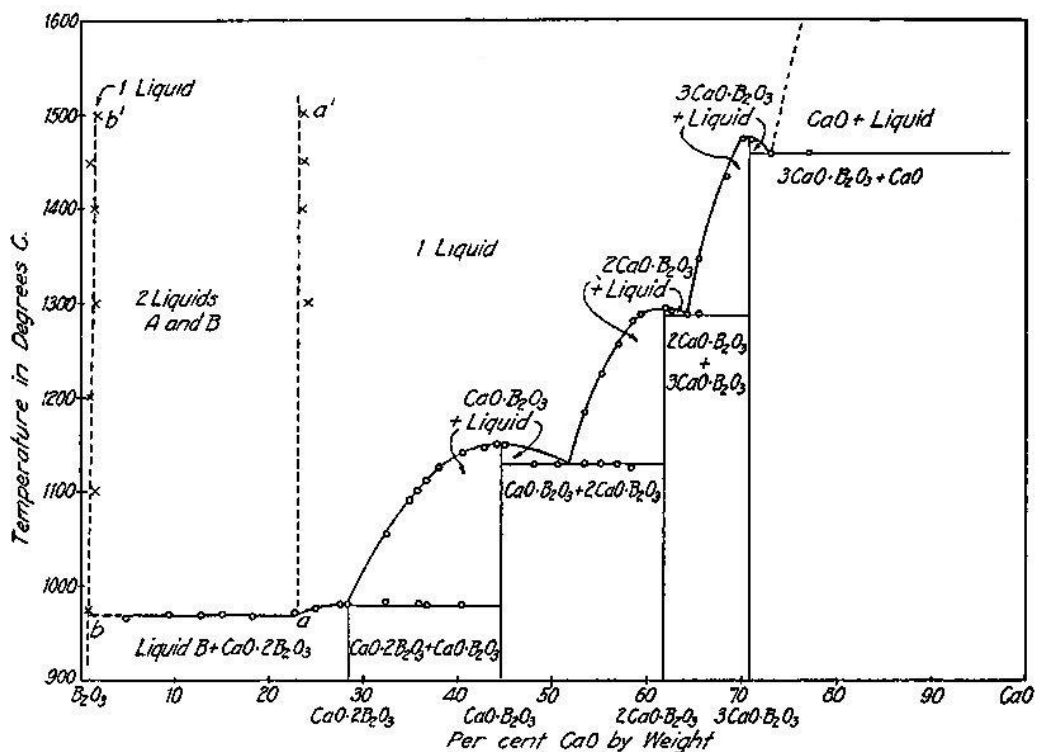
O Borato Monocálcico ou Metaborato de Cálcio,  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , ocorre como fase primária em misturas contendo aproximadamente 29 a 51 % em massa de  $\text{CaO}$  e funde na temperatura de  $(1154 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

O Borato Dicálcico ou Piroborato de Cálcio,  $2\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , ocorre também, como uma fase primária em misturas contendo aproximadamente 51 a 64 % em massa de  $\text{CaO}$ , e funde a temperatura de  $(1298 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

O Borato Tricálcico ou Ortoborato de Cálcio,  $3\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , ocorre como a fase primária em misturas contendo de 64 a 71 % em massa de  $\text{CaO}$ , e a temperatura de fusão é de  $(1479 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

A composição estudada neste trabalho está indicada como uma variação das porcentagens em massa do composto  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ , sendo 28,71 $\text{CaO} - 71,29\text{B}_2\text{O}_3$  (% em massa) para  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , tendo como temperatura de fusão  $(986 \pm 5)^\circ\text{C}$  [20].

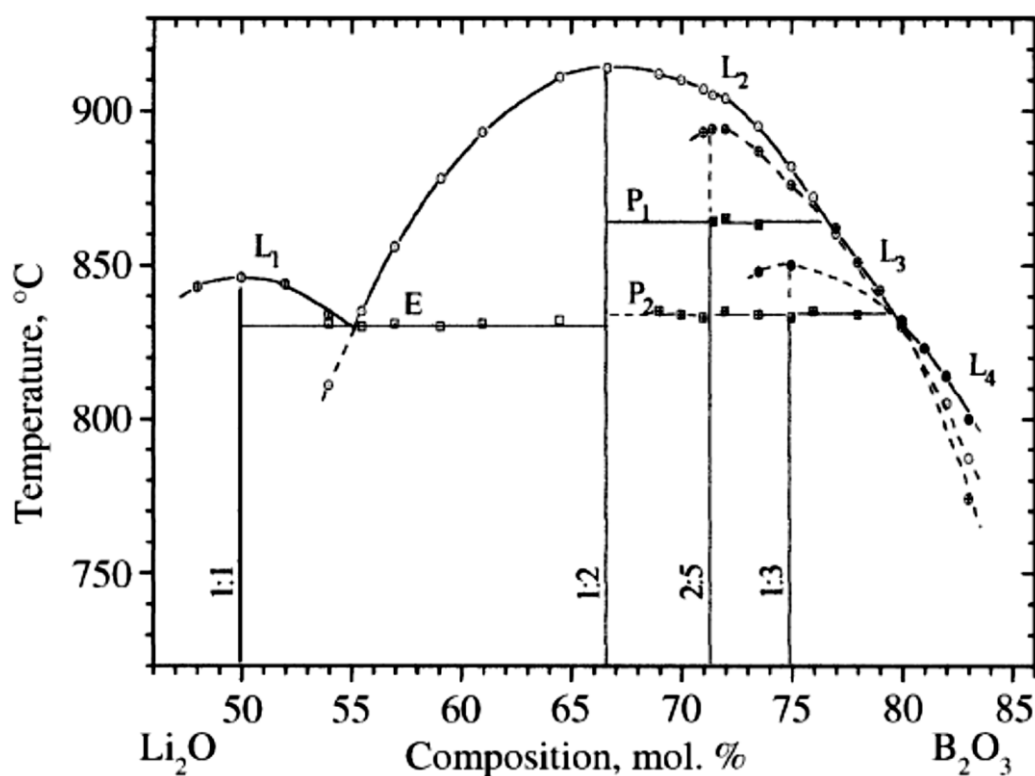
**Figura 4:** Diagrama de fases de equilíbrio do sistema  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Figura extraída da Ref. [20].



O sistema binário  $B_2O_3 - Li_2O$  foi estudado por Kaplun e Meshalkin [21]. Nesse estudo foram analisadas 25 composições desse sistema numa região de concentração de 48 a 83 % em mol de  $B_2O_3$ .

A Figura 5 traz o diagrama de fase de equilíbrio desse sistema, onde existe uma relação eutética simples entre os compostos de  $Li_2O - B_2O_3$  e  $Li_2O - 2B_2O_3$  que fundem igualmente em  $(846 \pm 2) ^\circ C$  e  $(914 \pm 2) ^\circ C$ , respectivamente. A composição eutética (E) corresponde a  $(55,1 \pm 0,2)$  mol % de  $B_2O_3$  e funde a cerca de  $(830 \pm 2) ^\circ C$ .

**Figura 5:** Diagrama de fase de equilíbrio do sistema  $Li_2O - B_2O_3$ . Figura extraída da Ref. [21].



Três compostos de fusão incongruentes encontram-se presentes nas composições entre 67 a 83 mol % de  $B_2O_3$ . Um destes compostos,  $Li_2O - 4B_2O_3$ , funde incongruente a temperatura de  $(630 \pm 20) ^\circ C$ . Os outros dois compostos são  $2Li_2O - 5B_2O_3$ , o qual funde incongruente a  $(864 \pm 2) ^\circ C$  (P1), e  $Li_2O - 3B_2O_3$ , que funde a  $(834 \pm 2) ^\circ C$  (P2). Sob certas condições do experimento a fusão destes compostos é de  $(894 \pm 2) ^\circ C$  e  $(850 \pm 2) ^\circ C$ , respectivamente. Por exemplo, se uma amostra com a composição de  $Li_2O - 3B_2O_3$  era formada por cristalização a partir de um vidro inferior a  $300 ^\circ C$ , o aquecimento subsequente não provoca a dissociação, e o composto funde congruentemente. Além disso, observou-se que  $Li_2O - 3B_2O_3$  pode sofrer fusão de duas maneiras diferentes:



Nesse diagrama a temperatura de fusão da fase  $\text{Li}_2\text{O} - 2\text{B}_2\text{O}_3$ , ou seja,  $\text{LiBO}$  ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), que foi utilizada como base nesse trabalho está indicada pela proporção 1:2, e é de  $(914 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  [21].

## 2.5 Propriedades Elétricas

A condutividade elétrica DC é considerada como um parâmetro físico simples de grande importância, utilizada na caracterização elétrica de materiais, sendo uma característica ou propriedade física de cada material ou elemento específico. Existem vários métodos descritos na literatura que podem ser usados para o cálculo e a determinação da condutividade elétrica DC (do inglês: *direct current*, corrente contínua) ou condutividade elétrica AC (do inglês *alternating current*, corrente alternada) [22]. Quando os mecanismos de transporte de carga ocorrem sob a ação de campo elétrico unidirecional, em que as cargas fluem em um único sentido, é utilizado o termo DC; e quando o campo elétrico é alternado, as cargas elétricas tem seu sentido mudado periodicamente, e usa-se o termo AC [23].

A condutividade elétrica,  $\sigma$ , é caracterizada pelo processo de transporte ou condução de cargas elétricas em um material, definida a partir da relação:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3)$$

onde  $\vec{J}$  é a densidade de corrente e  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado. O inverso de  $\sigma$  é chamado de resistividade elétrica,  $\rho$ , ou seja,  $\rho = 1/\sigma$ . No Sistema Internacional (SI) as unidades para  $\rho$  e  $\sigma$  são, respectivamente, ohm.metro ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) e  $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{metro}^{-1}$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Porém, é comum o uso do centímetro como unidade de comprimento, e também da unidade Siemens (S) que é o inverso de ohm ( $\Omega$ ) [13].

Nos materiais isotrópicos, como os vidros,  $\sigma$  é uma grandeza escalar, e, em geral a condutividade ou resistividade elétrica de um material pode ser expressa como:

$$\sigma = N q \mu \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{1}{N q \mu} \quad (4)$$

onde,  $N$  é o número de portadores de cargas presentes no material por unidade de volume,  $q$  é a carga do portador ( $q = |eZ|$ , sendo  $e = 1,602 \times 10^{-19}C$  a carga do elétron,  $Z$  um número inteiro) e  $\mu$  a mobilidade desses portadores [13,23].

Em vidros condutores iônicos, a condução pode ser descrita como um processo de difusão termicamente ativado, ou seja, o movimento dos íons na rede, sujeitos a uma agitação térmica, são influenciados pelo campo elétrico aplicado que modifica a distribuição do potencial. Por analogia ao processo de difusão, que ocorre por ativação térmica, a dependência da condutividade com a temperatura pode ser expressa seguindo a relação de Arrhenius [13,23]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5)$$

onde  $E_a$  é a Energia de Ativação Aparente relacionada com a mobilidade de cargas e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 8,614 \times 10^{-5} eV/K$ ) [24-26].

### 2.5.1 Caracterização elétrica por Espectroscopia de Impedância (EI)

A Espectroscopia de Impedância (EI) é uma ferramenta analítica muito importante na pesquisa e no desenvolvimento de novos materiais. Apesar de envolver medidas elétricas relativamente simples, os resultados obtidos pela técnica podem ser frequentemente relacionados com variáveis físicas complexas [24].

A técnica de EI emprega campos elétricos alternados, podendo ser utilizada uma ampla faixa de frequência que pode estender-se de  $10^{-4}$  Hz até  $10^7$  Hz, o que resulta na construção de um espectro de impedância. Uma grande vantagem da EI está no fato de que se o material em estudo possui diferentes respostas elétricas em um determinado domínio de frequência, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do mesmo, e obter informações complementares sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que a caracterização DC não forneceria, pois essa fornece apenas a condutividade global do material [24].

Na técnica de EI, uma amostra é submetida a uma voltagem elétrica alternada (AC) de pequena amplitude e com frequência variável,  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $\omega$  a frequência angular

(expressa em radianos/segundo) de pequena amplitude  $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$ . Desse modo, o material responde a este sinal com uma corrente elétrica variável  $I^* = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]$ , onde  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica [24,25].

A impedância da amostra,  $Z^*(\omega)$ , pode ser considerada uma generalização da Lei de Ohm,  $R = V/I$ , podendo ser escrita segundo a equação [24,25]:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]} = |Z^*| \exp(i\varphi) \quad (6)$$

onde  $Z^*(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo  $|Z^*|$  e fase  $\varphi$ , ou em coordenadas cartesianas segundo a equação:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i \text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'' \quad (7)$$

onde  $\text{Re}[Z^*]$  é a parte real da impedância,  $\text{Im}[Z^*]$  é a parte imaginária e  $i$  é o número complexo  $i = \sqrt{-1}$ . Assim tem-se:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \varphi \quad (8)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \varphi \quad (9)$$

Assim o ângulo de fase é dado por:

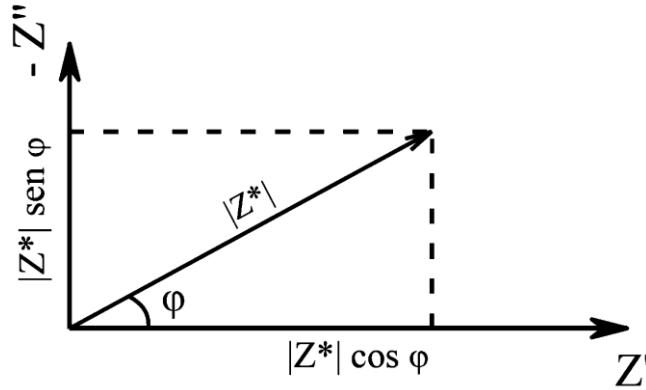
$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right) \quad (10)$$

E o módulo de impedância por:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (11)$$

O plano para representação da impedância complexa é conhecido como diagrama de Argand, no qual a abscissa representa a parte real ( $Z'$ ) e a ordenada representa a parte imaginária ( $-Z''$ ). A Figura 6 traz a representação da impedância em coordenadas polares e cartesianas, para uma única frequência.

**Figura 6:** Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas, para uma única frequência. Figura extraída da Ref. [23].



Existem diversas outras quantidades derivadas e relacionados com a impedância as quais são muito importantes na EI. A primeira é a admitância,  $Y^*$ , definida como o inverso da impedância:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (12)$$

onde o componente real  $Y'$  é chamado de condutância e está relacionado diretamente com a condutividade e a componente  $Y''$  é denominada susceptância e está ligada a polarização dielétrica. A condutividade e a susceptância podem ser expressas respectivamente como:

$$\sigma'(\omega) = \frac{d}{A} Y' = L \left( \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \quad (13)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{d}{A} Y'' = L \left( \frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \quad (14)$$

onde  $L = d/A$ , refere-se ao fator geométrico relacionado ao comprimento  $d$  e a área  $A$  da amostra sob análise.

O módulo elétrico  $M^*$  se relaciona com a impedância através da relação:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (15)$$

onde  $C_0 (\equiv \epsilon_0 L; \epsilon_0 = 8,854 \text{ pF/m})$  é a capacitância da célula no vácuo.



Assim, é possível relacionar a permissividade dielétrica,  $\varepsilon^*$ , com o inverso do módulo elétrico complexo da seguinte maneira:

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{L}{\omega\varepsilon_0} \left[ \frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] \quad (16)$$

Os quatro formalismos básicos são inter-relacionados e podem ser subdivididos em dois conjuntos principais ( $Z^*, M^*$ ) e ( $Y^*, \varepsilon^*$ ), refletindo propriedades intrínsecas do material analisado. Na Tabela 1, encontra-se um resumo das inter-relações entre as quatro funções apresentadas acima [24].

**Tabela 1:** Relação entre os formalismos derivados da impedância com  $\vartheta = i\omega C_0$  [24].

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\vartheta Z^*$	$\vartheta/Y^*$	$1/\varepsilon^*$
$Z^*$	$M^*/\vartheta$	$Z^*$	$1/Y^*$	$1/\vartheta\varepsilon^*$
$Y^*$	$\vartheta/M^*$	$1/Z^*$	$Y^*$	$\vartheta\varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$1/M^*$	$1/\vartheta Z^*$	$Y^*/\vartheta$	$\varepsilon^*$

Ademais, os dados obtidos com a utilização da técnica de Espectroscopia de Impedância permitem a determinação de uma variedade de grandezas físicas, como a resistividade elétrica e a constante dielétrica ( $\kappa$ ), frequentemente usada para determinar a habilidade de um isolador em armazenar a energia elétrica [27]. A constante dielétrica é calculada a partir da capacitância do material, através da seguinte relação:

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (17)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo.

Segundo a literatura [28-30] a ordem de grandeza da capacitância pode ser relacionada a diversos fenômenos elétricos, como está ilustrado na Tabela 2. Nos materiais cerâmicos, valores de capacitância da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  F são atribuídos a processos de volume (*bulk* ou interior dos grãos), e entre  $10^{-11}$  e  $10^{-8}$  F são correlacionados aos processos nos contornos de grão. As polarizações devidas as cargas superficiais e à interface amostra-eletrodo refletem

em capacitâncias entre  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  F e  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$ , respectivamente. Já efeitos de reações eletroquímicas contribuem com altos valores de capacitâncias, da ordem de  $10^{-4}$  F.

Os valores de impedância também podem ser expressos em termos de resistividade complexa,  $\rho^*$ , através da seguinte expressão:

$$\rho^* = (A/d)Z^* = (A/d)(Z' - iZ'') = \rho' - i\rho'' \quad (18)$$

onde  $\rho'$  é a parte real da resistividade e  $\rho''$  é a parte imaginária.

**Tabela 2:** Valores típicos de capacitância e as possíveis interpretações em termos da origem. Adaptada das referências [28-30].

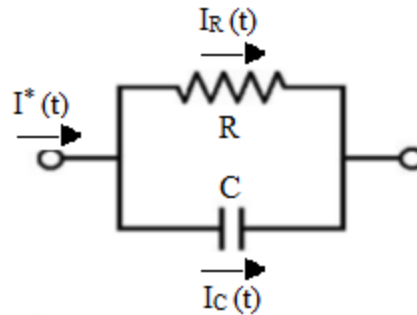
Capacitância (F)	Fenômeno responsável
$10^{-12} - 10^{-11}$	<i>Bulk</i> ou grão
$10^{-11}$	Fase secundária ou minoritária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de grãos
$10^{-10} - 10^{-9}$	<i>Bulk</i> ou grão ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camadas interfaciais
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface amostra eletrodo
$10^{-4}$	Reações eletroquímicas

### 2.5.2 Análise dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes

A análise de impedância é feita pela comparação de dados experimentais com a resposta de um circuito elétrico equivalente, constituído de resistores (R), capacitores (C) e indutores (L). A associação da impedância de materiais e de componentes eletrônicos pode tornar a técnica de EI bastante versátil, pois permite a construção de circuitos equivalentes para representar processos de condução e polarização que podem ocorrer em distintos materiais durante a aplicação de um campo elétrico [23].

A associação de um resistor e um capacitor em paralelo é uma forma simples utilizada na representação de um material dielétrico. Desta forma a impedância de um circuito  $R||C$  paralelo,  $Z^*_{R||C}$ , ilustrado na Figura 7, pode ser calculada analisando a corrente total que passa pelo mesmo.

**Figura 7:** Representação das correntes elétricas em um circuito  $R||C$  paralelo.



Pela Figura 7, pode-se perceber que a corrente total,  $I^*(t)$ , é dividida entre o resistor e o capacitor. Assim tem-se:

$$I^*(t) = I_R(t) + I_C(t) \quad (19)$$

Para um resistor ôhmico, com a corrente  $I_R(t)$  e a tensão  $V^*(t)$  em fase:

$$I_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t) \quad (20)$$

Sendo  $Q(t) = CV(t)$ , é possível reescrever a corrente no capacitor  $I_C$ , como:

$$I_C(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{dV^*(t)}{dt} = C \frac{d}{dt} [V_0 \exp(i\omega t)] = Ci\omega V^*(t) \quad (21)$$

Logo, a Equação 19 é reescrita como  $I^*(t) = V^*(t)/R + i\omega CV^*(t)$  e a admitância  $Y^* \equiv 1/Z^*$ , obedece a seguinte relação:

$$\frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z_{R||C}^*} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (22)$$

ou seja,

$$Z_{R||C}^*(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R}{[1+(\omega\tau_0)^2]} - i \frac{R\omega\tau_0}{[1+(\omega\tau_0)^2]} = Z' - iZ'' \quad (23)$$

onde foi definido o parâmetro  $\tau_0 \equiv RC$  como sendo a constante de tempo do circuito ou tempo de relaxação.

A Equação 23 pode ser reescrita representando  $Z^*_{R||C}$  em função de  $Z'$  e  $Z''$ :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (24)$$

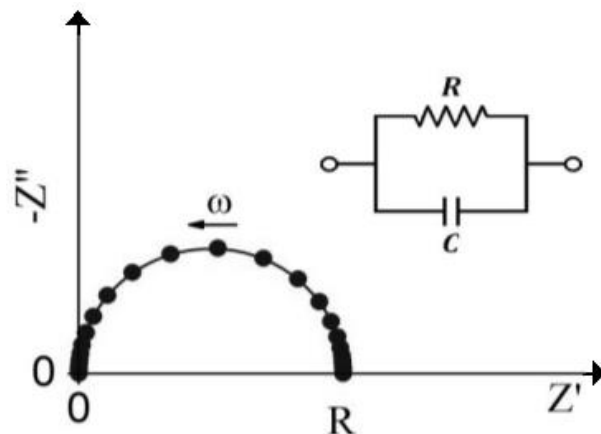
sendo essa uma equação de circunferência com raio  $R/2$  e centro em  $(Z', Z'') \equiv (R/2, 0)$ . Assim, a representação do circuito  $R||C$ , no plano complexo, fornece um arco semicircular cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica,  $R$ , como ilustrado na Figura 8. Nesse semicírculo, cada ponto corresponde à impedância em um valor determinado de frequência ( $\omega$ ), sendo que no ponto de máximo tem-se que  $Z'(\omega_0) = Z''(\omega_0) = R/2$ , condição que combinada com a Equação 23 fornece a seguinte relação:

$$\omega_0 \tau_0 = 2\pi f_0 \tau_0 = 1 \quad (25)$$

onde  $\omega_0$ ,  $f_0$  e  $\tau_0$  são, respectivamente, a frequência angular de relaxação, a frequência linear de relaxação e o tempo de relaxação [24]. Com a determinação de  $R$  e da frequência de relaxação (ou de máximo) pode-se calcular a capacitância,  $C$ , do circuito a partir da relação:

$$C = 1/2\pi f_0 R \quad (26)$$

**Figura 8:** Representação do diagrama de Nyquist para um circuito  $R||C$  paralelo. Figura extraída da Ref. [31].



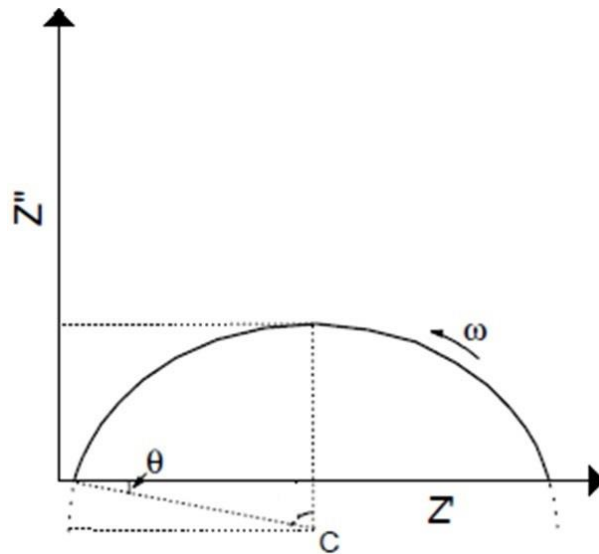
Em materiais desordenados geralmente usa-se a descrição em termos de um Elemento de Fase Constante (*CPE*) substituindo o capacitor convencional (*C*), de forma que a equação para a impedância pode ser escrita como [24]:

$$Z_{R\parallel CPE}^*(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega\tau)^\alpha} \quad (27)$$

onde  $0 \leq \alpha \leq 1$  e relaciona-se com o ângulo de descentralização em radianos  $\theta$  (Figura 9) por:

$$\theta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \quad (28)$$

**Figura 9:** Representação de um diagrama de impedância com o semicírculo descentralizado.





**CAPÍTULO 3**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**





### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos em detalhes os procedimentos realizados na preparação das amostras utilizadas neste trabalho. Também serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas. Na seção 3.1 encontram-se os procedimentos usados na obtenção das amostras vítreas. A partir da seção 3.2 são descritas as técnicas de caracterização utilizadas, bem como a adequação das amostras para a realização de cada experimento.

#### 3.1 Preparo das amostras

As amostras vítreas foram preparadas na formulação  $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$  com  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30$  e  $33$  % em mol, pelo método de fusão e moldagem a partir da mistura dos compostos precursores  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  em cadinho de platina/ouro, utilizando fornos resistivos de atmosfera aberta. Na Tabela 3 estão listadas as composições nominais preparadas e as nomenclaturas adotadas para sua identificação.

**Tabela 3:** Composições nominais das amostras em estudo.

Amostra	CaO (mol %)	Li <sub>2</sub> O (mol %)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)
CaBO	33	-	67
CaLiBO-05	28	5	67
CaLiBO-10	23	10	67
CaLiBO-15	18	15	67
CaLiBO-20	13	20	67
CaLiBO-30	3	30	67
LiBO	-	33	67

Primeiramente, foram produzidos no Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC/IFSC/USP), pela professora Dra. Seila Rojas, do nosso laboratório de pesquisa, vidros de  $\text{B}_2\text{O}_3$  para garantir a eliminação total de água do reagente precursor Óxido de Boro (Merck 99,8%). O reagente  $\text{B}_2\text{O}_3$  foi fundido em cadinho de platina, em forno resistivo (forno tipo elevador, EDG) à temperatura de  $1300$  °C por 3 horas, obtendo-se fluidez suficiente para verter o líquido. O fundido foi vertido em molde de aço inoxidável para a obtenção do vidro  $\text{B}_2\text{O}_3$ , o qual foi posteriormente armazenado em dessecador para que não

absorvesse água, possibilitando a obtenção das composições desejadas diminuindo problemas com a estequiometria [18].

A amostra CaBO (Tetraborato de Cálcio, com  $x = 0$  na formulação descrita acima), também foi preparada no CCMC/IFSC/USP e cedidas também pela professora Dra. Seila Rojas, pelo fato de sua fusão exigir uma temperatura de cerca de 1450 °C e o forno utilizado na obtenção das demais amostras suportar apenas uma temperatura limite de 1200 °C. Para esta amostra foi utilizado os reagentes CaCO<sub>3</sub> (Merck 99%) e o vidro de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente preparado. As demais amostras foram preparadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/FACET/UFGD), utilizando os compostos precursores CaCO<sub>3</sub> (CRQ-PA), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich-PA 99%) e o vidro B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente fundido.

Os materiais precursores foram pesados em balança analítica (modelo M214Ai, marca BEL), nas quantidades adequadas segundo cada composição. Os precursores foram então aquecidos em forno resistivo (modelo 30003P, marca EDG) em cadinho de platina/ouro, até a temperatura de 800 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e permanecendo nessa temperatura por cerca de 20 minutos, para favorecer a eliminação de CO<sub>2</sub> dos compostos carbonatos. Após a decomposição dos carbonatos, prosseguiu-se o aquecimento para finalizar o processo de fusão seguindo com a taxa de aquecimento de 10 °C/min, mantendo-se o material nas temperaturas de 1000 °C ou 1100 °C, dependendo da composição, como indicado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Temperaturas de fusão e recozimento de todas as amostras preparadas.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de recozimento (°C)
CaBO	1450	550
CaLiBO-05	1100	500
CaLiBO-10	1100	500
CaLiBO-15	1000	500
CaLiBO-20	1000	500
CaLiBO-30	1000	400
LiBO	1000	400

Segundo os diagramas de fases de equilíbrio mencionados anteriormente, as fusões dos compostos CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ocorrem a  $(986 \pm 5)$  °C e  $(914 \pm 2)$  °C, respectivamente [18,20,21]. Porém, as temperaturas utilizadas na síntese das amostras foram acima desses

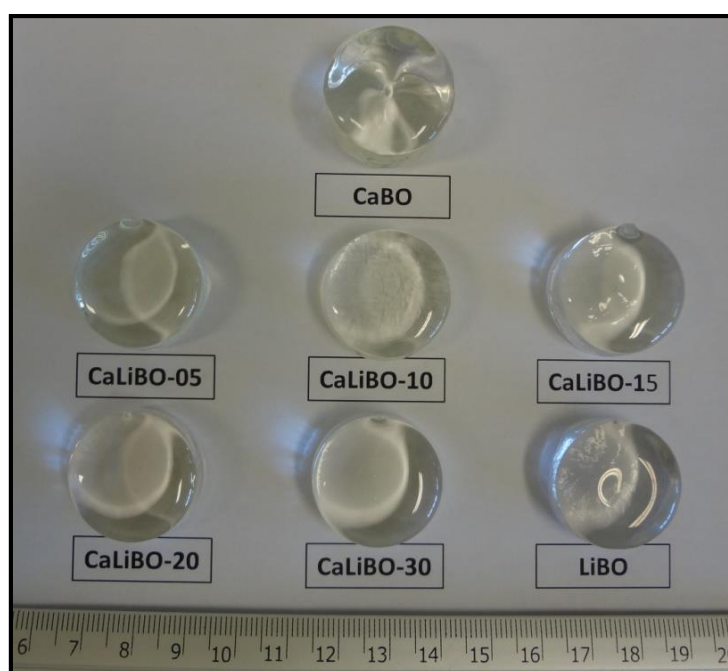
valores, devido a separação de fase líquido-líquido observada durante o processo de preparação, fazendo-se necessário aumentar a temperatura de fusão, para assim obter um fundido homogêneo.

Depois de atingida as temperaturas de fusão desejadas foram realizadas três etapas de homogeneização (agitação manual do cadinho utilizando uma garra metálica): a primeira etapa após os 10 minutos iniciais na temperatura de fusão; a segunda e terceira etapas em intervalos de 10 minutos cada uma.

Após um tempo de refino de mais 10 minutos, o material foi vertido em anel de latão, ligeiramente cônico (medindo 25,40 mm no diâmetro maior, 24,98 mm no diâmetro menor e altura de 9,80 mm), sobre uma base de aço inoxidável que estava previamente aquecida a 400 °C ou 450 °C (a depender da composição), totalizando 40 minutos para completar o processo de fusão. Completado o processo de fusão e moldagem, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico (recozimento) em forno resistivo (modelo 30003P, marca EDG) por um período de 10 horas, a temperaturas entre 400 °C e 550 °C, dependente da composição da amostra (Tabela 2).

A Figura 10 ilustra o aspecto visual das amostras preparadas. Com a imagem é possível observar uma aparência homogênea e uma transparência similar em todas as composições. Não foi possível evidenciar indícios de devitrificações ou a presença de bolhas.

**Figura 10:** Imagem fotográfica de todas as composições amostrais, após a finalização do processo de fusão e moldagem.



## 3.2 Técnicas de caracterização

### 3.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A Difratometria de Raios X (DRX) é uma técnica utilizada para identificar a formação ou não de fases cristalinas em materiais. O fenômeno da difração de raios X envolve a interação entre a radiação eletromagnética X e a matéria. Assim, tem-se uma diferença no caminho percorrido por raios difratados, por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja de mesma ordem de grandeza que o espaçamento interatômico do material analisado. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. Entretanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração.

De acordo com a lei de Bragg, a interferência será construtiva quando:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (29)$$

onde  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios X,  $d_{hkl}$  o espaçamento interplanar do cristal,  $hkl$  são os índices de Miller do plano e  $\theta$  o ângulo de difração de Bragg [32,33].

As medidas de DRX foram realizadas em amostras na forma de pó, obtidos após as amostras serem maceradas em almofariz de ágata com pistilo e peneiradas (peneiras da marca Bertel). Foram selecionados apenas pós de granulometria menor que 150  $\mu\text{m}$ . Utilizou-se um difratômetro Rigaku - modelo Ultima IV, a 40 kV e 40 mA, com radiação  $\text{CuK}\alpha_1$ , instalado no CCMC/IFSC/USP.

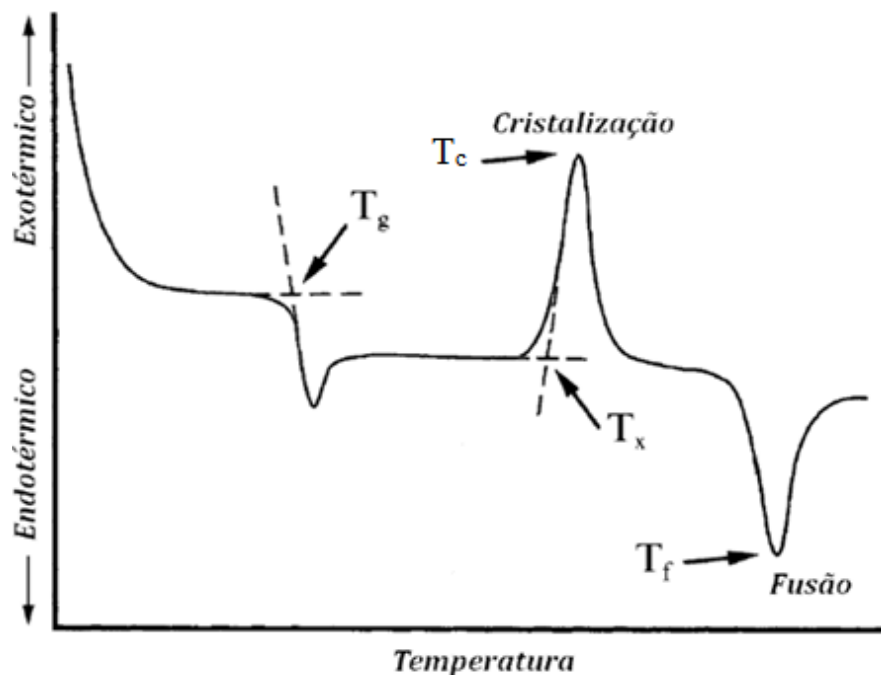
### 3.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*) é uma técnica que pode ser utilizada para caracterizar eventos térmicos tais como: transição vítrea, cristalização e fusão. Nessa análise, mede-se a diferença de temperatura da amostra e do material de referência (termicamente inerte) em função da temperatura (modo de varredura) ou do tempo (isotérmico). Dessa forma alterações físico-químicas da amostra resultam na liberação ou absorção de energias, as quais provocam um desvio de sua temperatura em relação à temperatura do material de referência [34].

Os parâmetros de estabilidade térmica de um material vítreo são geralmente definidos através de suas temperaturas características, tais como: temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , temperatura de cristalização,  $T_x$ , temperatura do pico de cristalização,  $T_c$ , e a temperatura de fusão,  $T_f$ , que são parâmetros de simples determinação por ensaios não isotérmicos.

A obtenção de  $T_g$  e  $T_x$ , em geral, é feita através da extrapolação linear da linha de base e da curva que determina cada processo, como ilustra a Figura 11. Para obter  $T_f$ , usualmente considera-se o mínimo da curva do processo endotérmico. Esses parâmetros térmicos são relacionados com a capacidade de formação e a estabilidade de um vidro.

**Figura 11:** Curva típica de análise térmica de um vidro exibindo um pico exotérmico devido à cristalização e um pico endotérmico devido à fusão do material. Figura extraída e adaptada da Ref. [4].



A capacidade de formação é determinada em termos da resistência à cristalização de um material fundido durante o processo de resfriamento, enquanto que a estabilidade térmica de um vidro é determinada, em termos de sua resistência a cristalização, durante o processo de aquecimento [35,36]. A capacidade de formação é de grande importância durante o processo de preparação, e a estabilidade térmica é mais importante nos processos que envolvem tratamentos térmicos de vidros já preparados [2,4].

Nesse trabalho os parâmetros de estabilidade térmica determinados foram  $\Delta T$ ,  $K_H$  e  $K_W$ , definidos pelas seguintes equações [35,36]:

---

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (30)$$

$$K_H = \frac{(T_x - T_g)}{(T_f - T_x)} \quad (31)$$

$$K_W = \frac{T_x - T_g}{T_f} \quad (32)$$

O parâmetro  $\Delta T$  é relacionado com a estabilidade do vidro frente à devitrificação. A principal vantagem desse parâmetro é que ele define, simultaneamente, a estabilidade térmica e a faixa de temperatura de trabalho no vidro. Valores de  $\Delta T$  acima de 100 são considerados vidros com boa estabilidade térmica [35,36].

Em se tratando do parâmetro  $K_H$ , quanto maior for seu valor, maior será a estabilidade do vidro frente à cristalização durante o processo de aquecimento, e para  $K_W$ , considera-se que quanto maior for seu valor, maior será a capacidade de formar um vidro durante o resfriamento [35,36].

Nessa técnica foram utilizadas amostras maceradas em almofariz de ágata com pistilo, sendo o pó obtido peneirado e selecionado em peneiras (marca: Bertel) com granulometria entre 150  $\mu\text{m}$  e 250  $\mu\text{m}$ . Os eventos térmicos foram determinados pela técnica de Análise Térmica Diferencial, utilizando um equipamento Netzsch STA 409C, instalado no CCMC/IFSC/USP, com atmosfera de ar sintético (20%  $\text{O}_2$  e 80%  $\text{N}_2$ ), cadinho de alumina e taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.2.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)

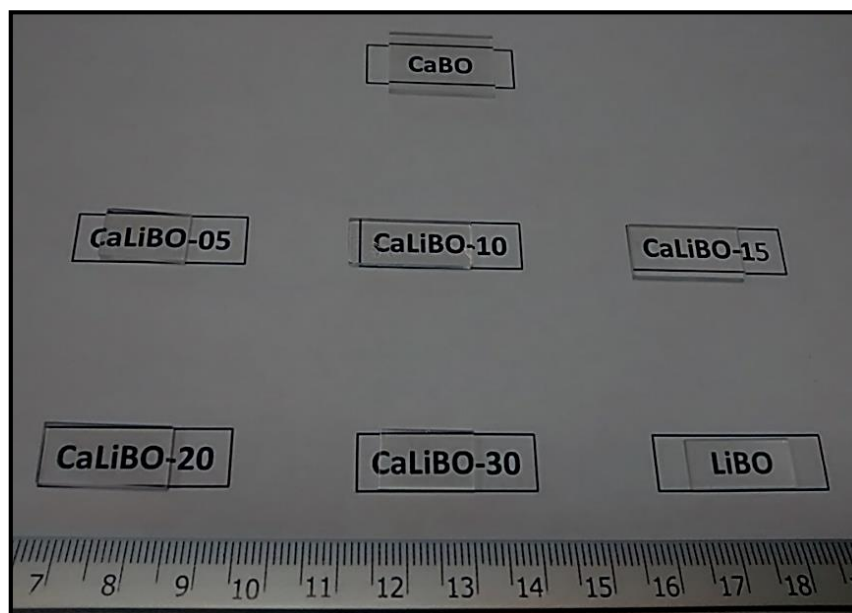
A espectroscopia de absorção no infravermelho é largamente utilizada em análises de sólidos cristalinos ou amorfos, líquidos e gases [37]. Foram realizadas nesse trabalho, medidas pelo método de Espectroscopia de absorção no infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), no modo ATR (do inglês *Attenuated Total Reflection*), o qual traz a facilidade de obtenção dos espectros e reprodutibilidade dos resultados. Com esta técnica podem ser obtidas informações das unidades estruturais (ou estrutura molecular) das amostras, níveis de energia vibracionais, modos vibracionais e tipos de ligações químicas em materiais [38].

Em uma vibração molecular, a absorção de radiação acontece quando o momento de dipolo elétrico da molécula sofre uma variação à medida que os átomos forem deslocados uns em relação aos outros [38].

Nas medidas de absorção no infravermelho, a intensidade do feixe de luz da radiação infravermelha é medida antes ( $I_0$ ) e depois ( $I$ ) de sua interação com a amostra, em função da frequência da luz. O objetivo dessa medida é determinar a razão da intensidade  $I/I_0$  como função da frequência da luz. O espectro no infravermelho é o gráfico dessa razão em função da frequência (ou número de onda), em geral, apresentado em três formas: transmitância, refletância ou absorbância.

Para as medidas de FTIR foram utilizadas amostras cortadas em forma de lâminas com espessuras de aproximadamente 2 mm, com o auxílio de uma máquina equipada com serra diamantada. Após o corte, as amostras foram polidas utilizando, primeiramente, Carbetto de Silício (CSi) em uma base circular de aço. Em seguida lixa d'água de grão 600, 1200 e 2000  $\mu\text{m}$ , e com o auxílio de uma lixadeira metalográfica (politriz, modelo: PLOE2E, marca: Teclago), e Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de granulometria 0,3  $\mu\text{m}$  em feltro. A Figura 12 traz a imagem fotográfica das amostras, após corte e polimento.

**Figura 12:** Amostras cortadas com espessuras de aproximadamente 2 mm e submetidas a polimento.



As medidas foram realizadas no CCMC/IFSC/USP utilizando um equipamento BrukerVertex 70 FT-IR, na região de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente. Os dados foram tratados com o auxílio do *software* OPUS.

### 3.2.4 Espectroscopia de Impedância (EI)

A Espectroscopia de Impedância (EI) é importante na caracterização de materiais, considerada como uma técnica básica para determinar as propriedades elétricas e dielétricas, sendo uma ferramenta analítica que pode ser utilizada em medições envolvendo quaisquer tipos de materiais líquidos ou sólidos [39,40].

A avaliação da dependência das propriedades elétricas com a temperatura foi feita utilizando-se um forno elétrico, da temperatura ambiente até aproximadamente 450 °C. O monitoramento da temperatura na célula de medida foi realizado por um termopar disposto próximo a amostra, e os valores de temperatura também foram coletados automaticamente. As medidas de impedância elétrica foram realizadas dentro do intervalo de frequências de 1 Hz a 1 MHz, por meio de um analisador comercial da marca Solartron modelo SI 1260, acoplado a Interface Dielétrica 1296A, ambos controlados pelo software comercial SMART, instalado no CCMC/IFSC/USP. A análise dos dados de impedância foi feita através do software comercial ZView, que permite propor circuitos equivalentes e determinar, pelo método dos mínimos quadrados, os valores de resistência e capacitância envolvidos.

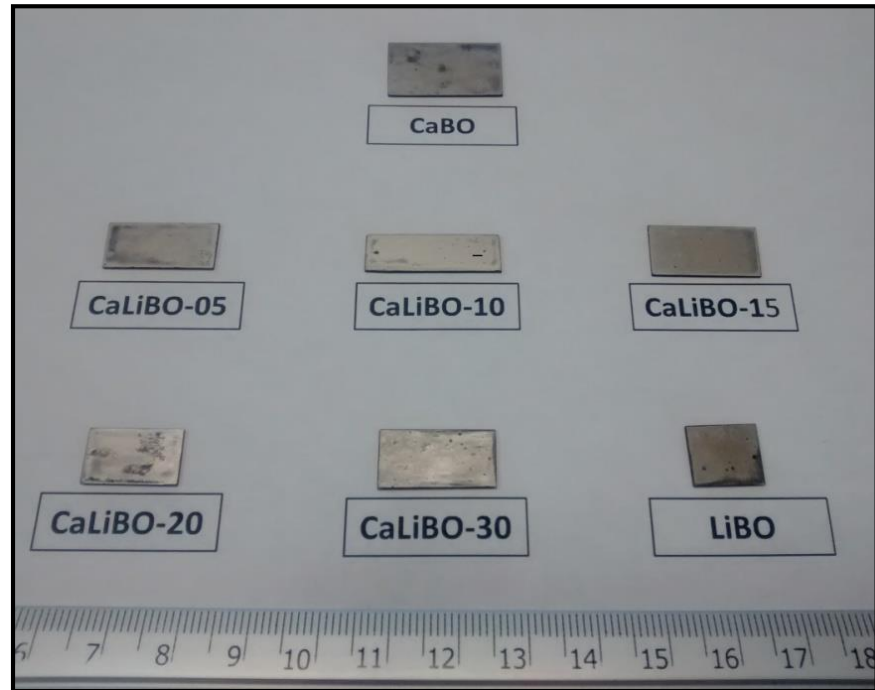
As amostras vítreas utilizadas para a caracterização elétrica foram cortadas em forma de paralelepípedo, com espessuras de aproximadamente 0,5 mm, desbastadas com lixas d'água 1200, recobertas com tinta de platina (Pt) e levadas ao forno a temperatura de 400 °C por um período de 1 hora (taxa de aquecimento de aproximadamente 7 °C/min), para a cura da tinta e eliminação dos solventes orgânicos, seguido de resfriamento natural do forno. A Figura 13 traz a imagem fotográfica das amostras após o corte e recobrimento com tinta de platina. Para esta medida é necessário que as amostras sejam normalizadas considerando as dimensões de cada amostra, o qual se encontra na Tabela 5.

**Tabela 5:** Dimensões de todas amostras e valores do fator geométrico (em centímetros).

Composições	Base maior	Base menor	Espessura	Fator geométrico
CaBO	2,165	1,255	0,045	60,379
CaLiBO-5	1,900	0,890	0,045	37,578
CaLiBO-10	2,190	0,820	0,050	35,916
CaLiBO-15	2,005	0,970	0,050	38,897
CaLiBO-20	1,510	0,910	0,045	30,536
CaLiBO-30	1,845	0,960	0,050	35,424
CaLiBO-33	1,130	1,005	0,050	22,713



**Figura 13:** Amostras cortadas com espessura de aproximadamente 0,5 mm e recobertas com tinta platina.





**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÕES**



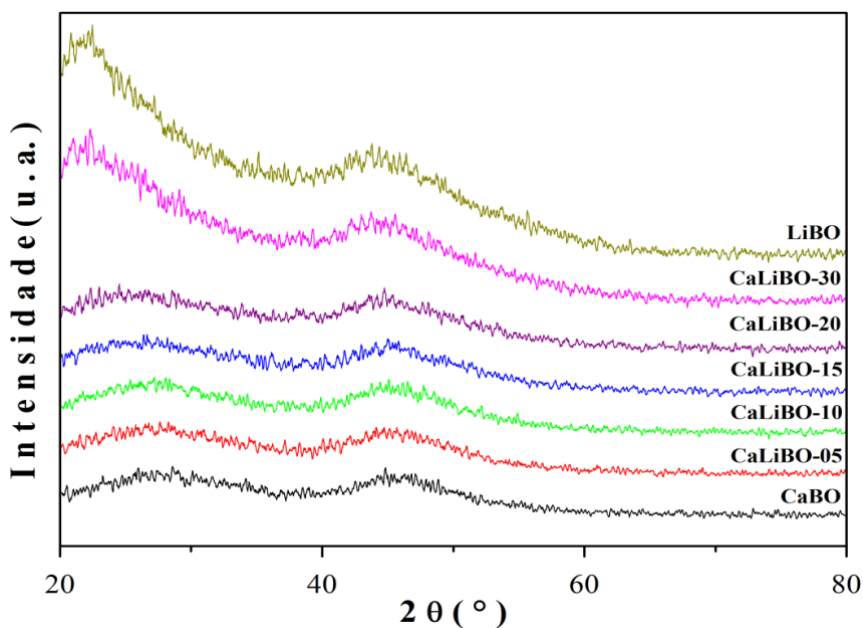
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no estudo do sistema Tetraborato de Cálcio e Lítio ( $B_2O_3 - CaO - Li_2O$ ). A primeira seção traz a confirmação da natureza vítrea das amostras. A segunda seção apresenta o resultado das análises térmicas, indicando as temperaturas características e relacionando com a composição. Na seção 4.3 são apresentadas as bandas de absorção de FTIR das amostras vítreas. E por último, na seção 4.4 são apresentados os resultados das características elétricas em termos dos espectros de impedância.

### 4.1 Difratometria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas com a finalidade de confirmar a natureza vítrea das amostras, ou seja, identificar as amostras que poderiam ter ou não sofrido o processo de devitrificação. Na Figura 14 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) de todas as diferentes composições (ver Tabela 3). Através da Figura 14 observa-se que as amostras preparadas apresentaram halos característicos de um sistema não-cristalino, sendo um indicativo de ausência de cristalização. Entretanto, é possível perceber uma ligeira mudança de comportamento nas composições com maior concentração de  $Li_2O$  (CaLiBO-30 e LiBO).

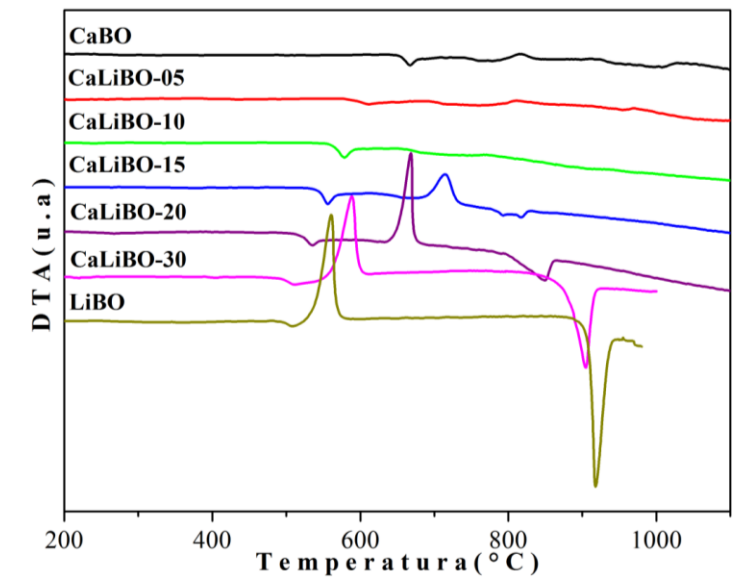
**Figura 14:** Difratogramas de raios X de todas amostras, obtidos pelo método do pó.



## 4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os ensaios de análise térmica das amostras resultaram em curvas típicas as quais estão apresentadas na Figura 15. Os eventos térmicos foram determinados a partir dos dados de DTA e, na Tabela 6, estão resumidos os valores das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_x$ ), fusão ( $T_f$ ) e temperatura do máximo de cristalização ( $T_c$ ), bem como os valores da diferença  $\Delta T$  e dos parâmetros  $K_H$  e  $K_W$ .

**Figura 15:** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) obtidas durante aquecimento para todas as composições preparadas.

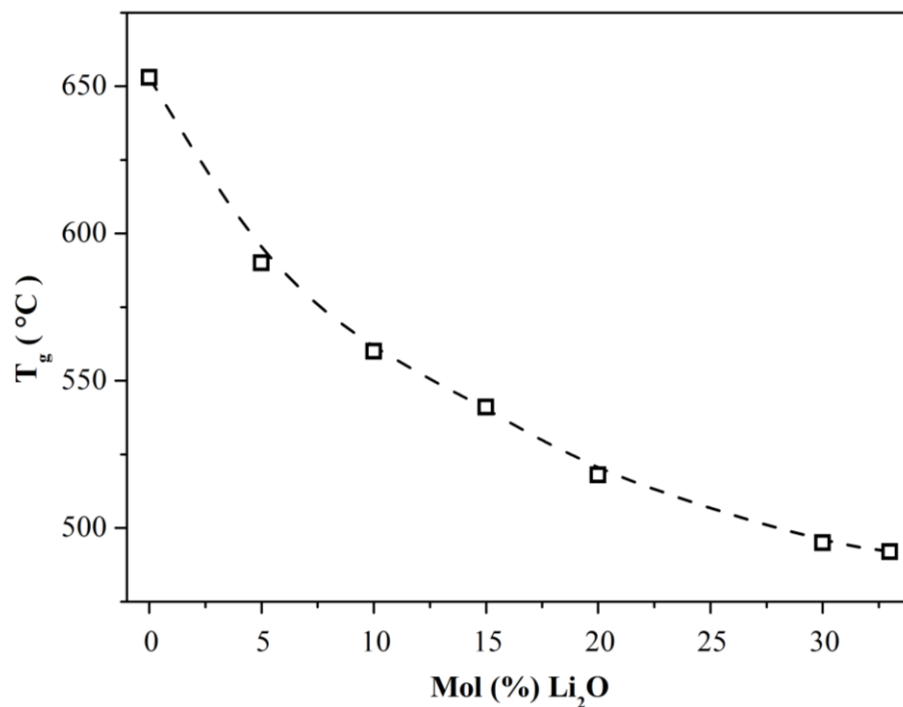


**Tabela 6:** Temperaturas dos eventos térmicos ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$  e  $T_f$ ) de todas as composições sintetizadas e valores dos parâmetros  $\Delta T$ ,  $K_H$  e  $K_W$ .

Amostras	Parâmetros Térmicos						
	$T_g$ ( $\pm 2$ °C)	$T_x$ ( $\pm 2$ °C)	$T_c$ ( $\pm 2$ °C)	$T_f$ ( $\pm 2$ °C)	$\Delta T$ ( $\pm 4$ °C)	$K_H$	$K_W$
CaBO	653	788	814	1008	135	0, 6136	0, 1339
CaLiBO-05	590	783	810	958	193	1, 1029	0, 2015
CaLiBO-10	560	757	766	945	197	1, 0479	0, 2085
CaLiBO-15	541	690	714	819	149	1, 1550	0, 1819
CaLiBO-20	518	650	668	851	132	0, 6567	0, 1551
CaLiBO-30	495	561	588	904	66	0, 1924	0, 0731
LiBO	492	533	560	920	41	0, 1059	0, 0446

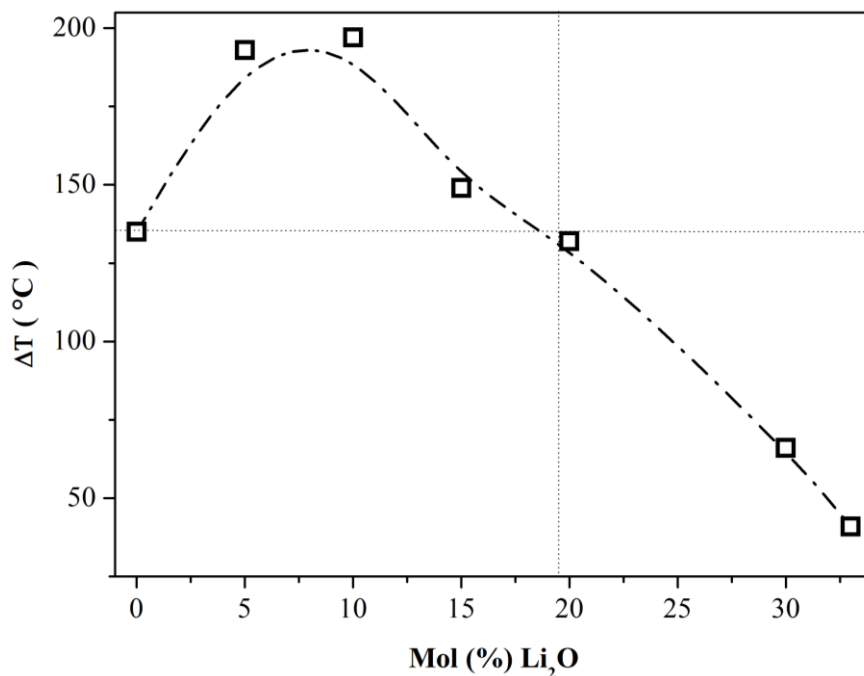
Através da Figura 16 observa-se que o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  provocou uma diminuição nas temperaturas de  $T_g$ , devido o número atômico do Lítio ser menor que o do Cálcio, indicando que a substituição de  $\text{Li}_2\text{O}$  por  $\text{CaO}$ , nas composições  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  provoca mudanças significativas nas temperaturas características do vidro. A diminuição da temperatura de transição vítrea pode ser atribuída ao fato de que o Óxido de Lítio atua primeiramente como um modificador da rede vítrea, bem como o Óxido de Cálcio, com o excesso de  $\text{Li}^+$  este passa a ser incorporado na estrutura do vidro fazendo com que ocorra o rompimento de ligações da rede vítrea, e conseqüentemente a redução da  $T_g$  [12].

**Figura 16:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos).



O parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  está ilustrado na Figura 17. Em termos deste parâmetro, é possível dividir as matrizes vítreas em duas categorias. A primeira compreende as composições  $\text{CaBO}$ ,  $\text{CaLiBO-5}$  e  $\text{CaLiBO-10}$ , e nela verifica-se que a estabilidade aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A segunda traz as composições  $\text{CaLiBO-15}$ ,  $\text{CaLiBO-20}$ ,  $\text{CaLiBO-30}$  e  $\text{LiBO}$ , ou seja, as composições com excesso de  $\text{Li}_2\text{O}$  e a com ausência de  $\text{CaO}$ , e nela há indícios de uma diminuição da estabilidade térmica.

**Figura 17:** Diferença de temperaturas  $\Delta T = (T_x - T_g)$  em função da composição (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos).



Dentre os vidros estudados os que apresentaram alta estabilidade térmica contra devitrificação, observados pelos valores dos parâmetros estudados ( $\Delta T$ ,  $K_H$  e  $K_W$ ), foram os vidros nas composições CaBO e CaLiBO nas composições com  $x = 5, 10, 15$  e  $20$  % em mol [35,36].

### 4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR)

Os resultados de absorção no infravermelho médio, apresentados nesta dissertação, foram tratados com o auxílio do *software OPUS*. Primeiramente, foi feita a seleção do intervalo de *número de onda*,  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ , de interesse ( $600$  a  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ ) através da ferramenta *cut*. A restrição em relação ao intervalo de  $\tilde{\nu}$  medido experimentalmente deve-se ao fato de que, para maiores números de onda ( $1600$  a  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ ) não foram observadas intensidades de absorção significativas além das bem conhecidas bandas de absorção da água e  $\text{CO}_2$ . Após a seleção de  $\tilde{\nu}$ , foi utilizado o método *Rubberband Correction* para a correção da linha de base, e por fim, foi feita a normalização segundo o método *Vector*.

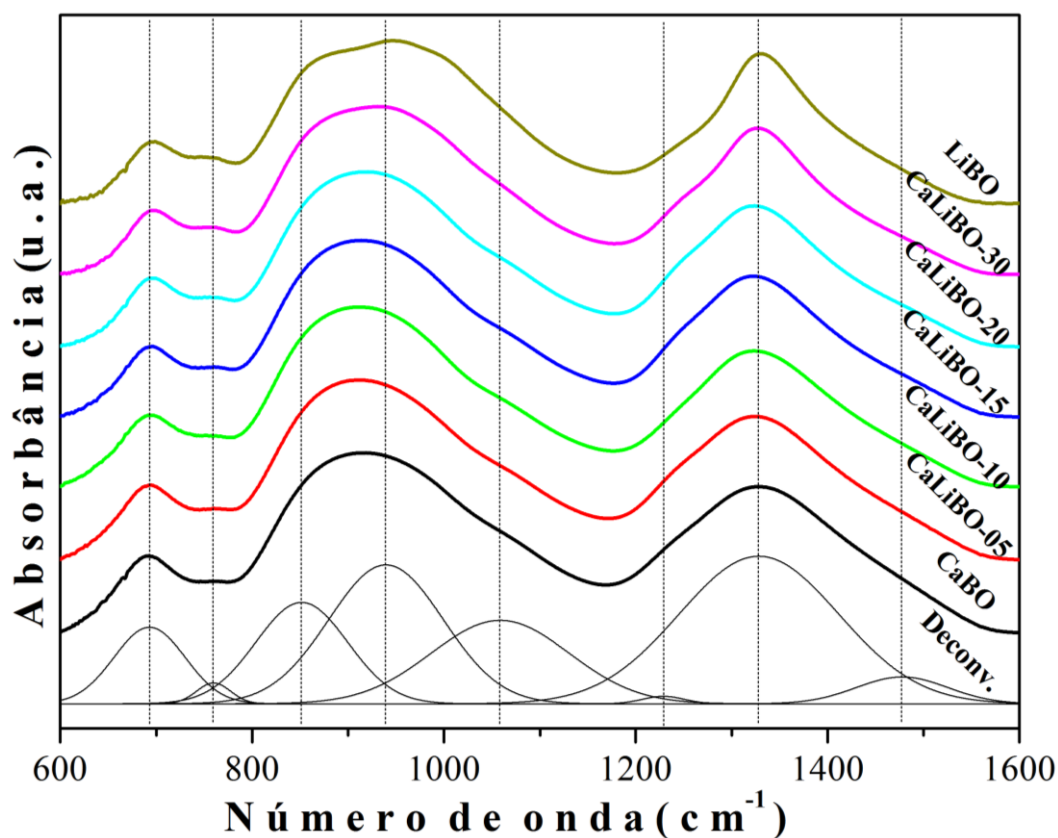
Os resultados obtidos para a caracterização por FTIR são apresentados na Figura 18, em uma região espectral de  $600$  a  $1600$   $\text{cm}^{-1}$ . A absorção de vidros boratos pode ser observada



em três regiões distintas no infravermelho médio. A primeira delas é caracterizada por uma banda centrada em  $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$  relacionada à vibração angular de ligações B-O-B do sistema boro-oxigênio em anéis boroxol ( $\text{B}_2\text{O}_6$ ). A segunda região é observada entre  $800$  e  $1150 \text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações de grupos formados por B-O da unidade  $\text{B}\text{O}_4$  sem a formação de oxigênios não-ligantes,  $\text{O}^-$  (NBO do inglês *Non-bridging Oxygen's*). Os oxigênios ligados, ou seja, que formam pontes são identificados pelo símbolo  $\text{O}$  (BO do inglês *bridging oxygen's*). A terceira região é apresentada entre  $1150$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , onde são identificadas vibrações de estiramento B-O e B-O $^-$  em unidades  $\text{B}\text{O}_3$  e  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$  [12,41,42].

Os espectros obtidos para todas as amostras foram caracterizados por três bandas largas e intensas, centradas em  $\sim 693 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 939 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1328 \text{ cm}^{-1}$ . Oito vibrações características de ligações B-O foram observadas e identificadas pelas linhas tracejadas na Figura 18. A Tabela 7 apresenta as atribuições feitas para as absorções referentes às diferentes vibrações de ligações B-O [11,12,41-44].

**Figura 18:** Espectros de absorção FTIR de todas as composições. As bandas deconvoluídas foram obtidas para o espectro da amostra CaBO, e as linhas tracejadas indicam os máximos das mesmas.



**Tabela 7:** Atribuições feitas para os espectros ilustrados na Figura 18.

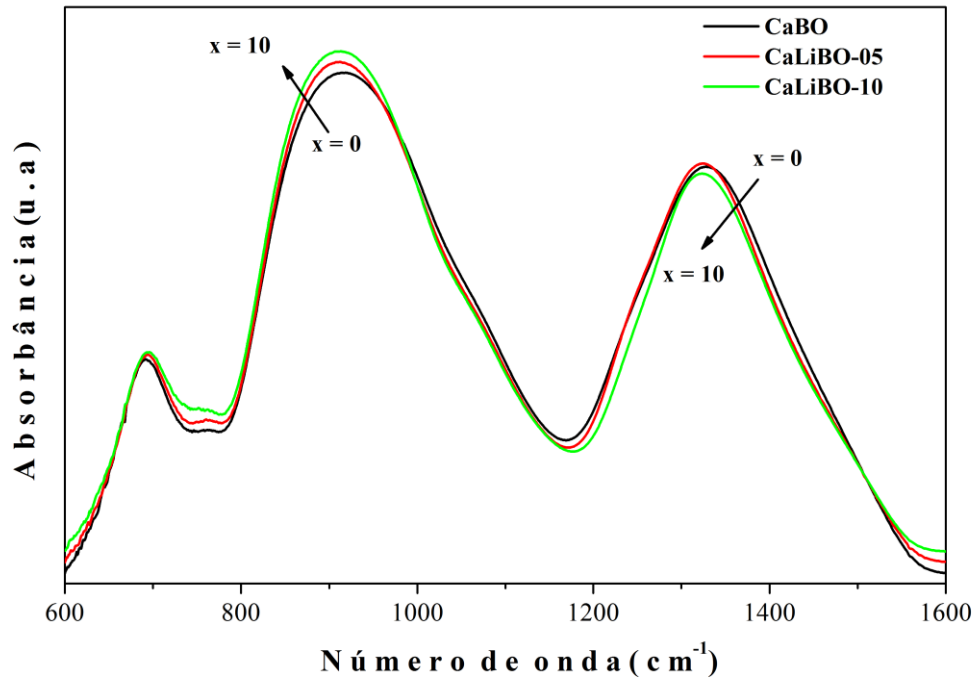
<b>Posição do pico (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuições no infravermelho</b>	<b>Ref.</b>
~693	Vibração angular da ligação B-Ø-B em anéis boroxol	[11,12,41]
~759	Estiramento B-Ø de unidades BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em cadeias e anéis metaboratos	[11,12,43]
~851	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos tri, tetra e pentaboratos	[11,12,43]
~939	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos diboratos	[11,12]
~1058	Estiramento B-Ø de BO <sub>4</sub> <sup>-</sup> em grupos pentaboratos	[12,41]
~1229	Estiramento B-Ø de unidades [BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ] <sub>n</sub> em grupos metaboratos	[12]
~1328	Estiramento B-O <sup>-</sup> de unidades BO <sub>3</sub> em grupos metaboratos	[12]
~1477	Estiramento B-O <sup>-</sup> de [BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ] em grupos metaboratos ou estiramento antissimétrico de B-O <sup>-</sup> em unidades BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	[12,45]

Para uma melhor visualização das modificações estruturais, os espectros de absorção no FTIR foram subdivididos em dois gráficos qualitativos apresentando uma sobreposição dos espectros.

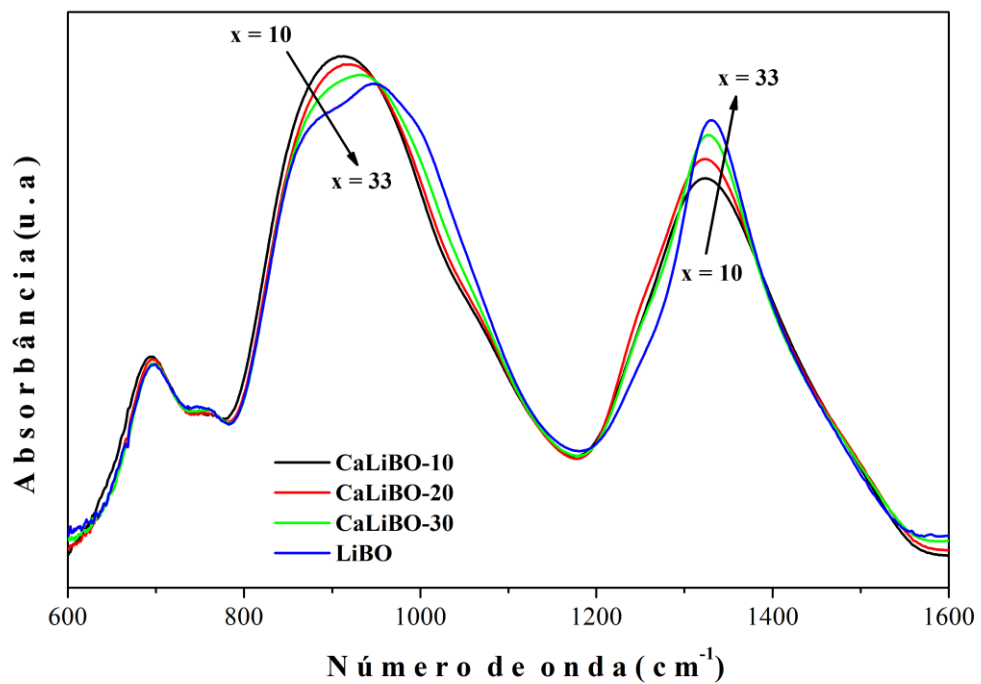
A Figura 19 apresenta a sobreposição dos espectros das amostras CaBO, CaLiBO-05 e CaLiBO-10 com o intuito de evidenciar as modificações estruturais nas composição contendo uma maior concentração de CaO. Com essa sobreposição é possível observar que com a adição de Li<sub>2</sub>O ocorre o favorecimento da conversão de unidades BO<sub>3</sub> em BO<sub>4</sub><sup>-</sup>, o que evidencia a formação de grupos pentaboratos e diboratos (bandas no intervalo 800-1150 cm<sup>-1</sup>). Em contrapartida ocorre o decréscimo e deslocamento da banda entre 1150-1550 cm<sup>-1</sup>, como consequência da diminuição do número de oxigênios não-ligantes (O<sup>-</sup>).

A Figura 20 traz a sobreposição dos espectros das amostras CaLiBO-10, CaLiBO-20, CaLiBO-30 e LiBO com a finalidade de tornar evidente a modificação estrutural nas composição com o aumento da concentração de Li<sub>2</sub>O e ausência total de CaO. Observa-se que, nesse novo intervalo composicional, o aumento da concentração de Lítio causa uma diminuição na formação de grupos pentaboratos e diboratos (bandas em 800-1150 cm<sup>-1</sup>) devido à conversão de unidades BO<sub>3</sub> em BO<sub>4</sub><sup>-</sup>, invertendo o processo quando comparado ao primeiro intervalo. Em contrapartida, ocorre um aumento da banda entre 1150-1550 cm<sup>-1</sup>, consequência do aumento do número de oxigênios não-ligantes (O<sup>-</sup>) e prevaência de unidades BØ<sub>3</sub> assimetricamente conectadas [44-46].

**Figura 19:** Comparação qualitativa entre os espectros de absorção no FTIR para as amostras, CaBO, CaLiBO-05 e CaLiBO-10.



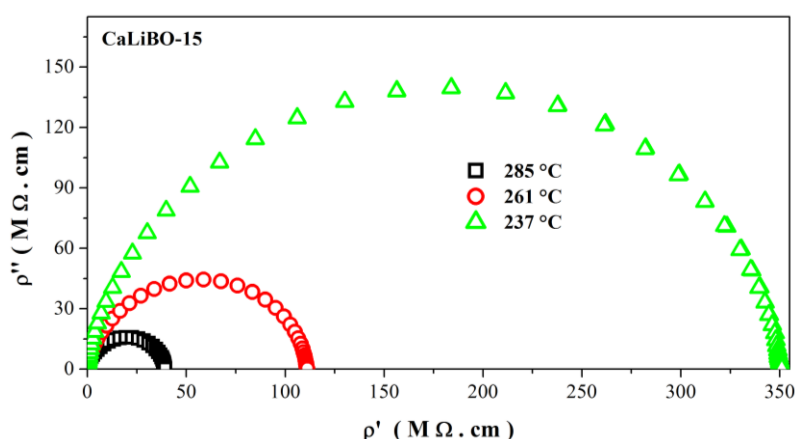
**Figura 20:** Comparação qualitativa entre os espectros de absorção no FTIR para as amostras, CaLiBO-10, CaLiBO-20, CaLiBO-30 e LiBO.



#### 4.4 Espectroscopia de Impedância (EI)

A Figura 21 ilustra o espectro de impedância, em termos de resistividade complexa, da amostra CaLiBO-15 nas temperaturas de 237, 261 e 285 °C, sendo possível perceber a variação da resistividade elétrica com o aumento da temperatura. Os resultados de impedância das demais amostras estudadas se assemelharam a esse diagrama. Foi evidenciado apenas um semicírculo característico de materiais vítreos homogêneos, e os dados foram ajustados com auxílio do software comercial ZView, considerando um circuito paralelo  $R \parallel CPE$ , o qual é descrito pela Equação 27.

**Figura 21:** Diagramas de impedância, em termos da resistividade complexa, da amostra CaLiBO-15 para as temperaturas de 237, 261 e 285 °C.

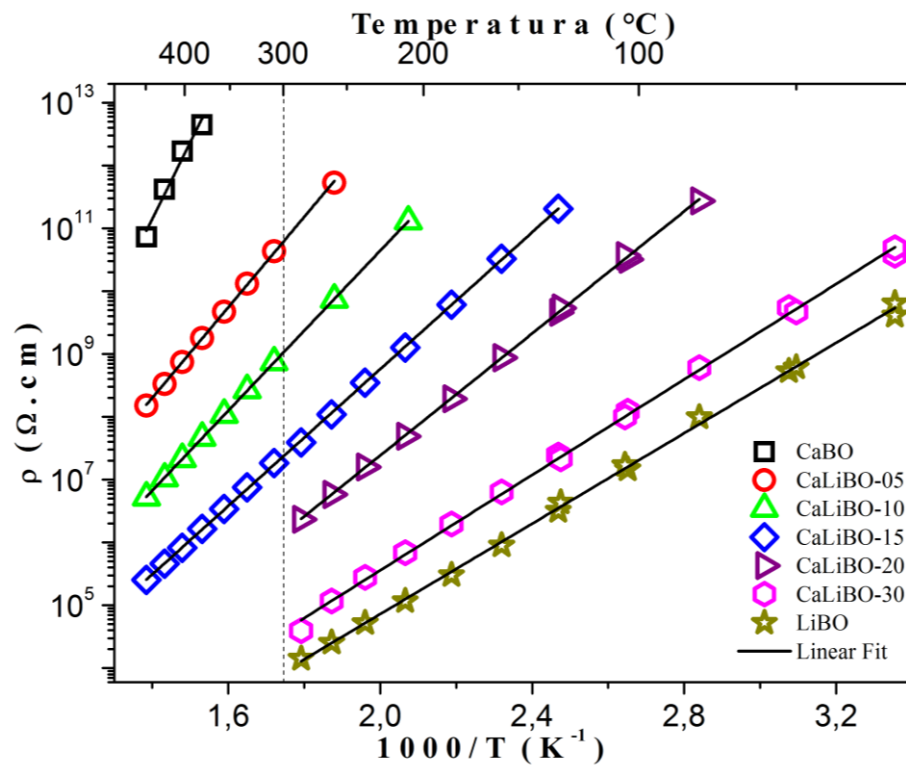


A estimativa da resistividade elétrica DC foi feita considerando os valores de resistência, obtidos do diâmetro do semicírculo, a partir do ajuste em termos do circuito equivalente e as dimensões de cada amostra, através da relação descrita na Equação 16. Os valores de resistividade estão ilustrados na Figura 22, em função do inverso da temperatura absoluta.

Analisando a Figura 22 pode-se notar que a adição de Lítio na composição estrutural  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  diminui notavelmente a resistividade. A diminuição da resistividade pode ser atribuída ao fato que com substituição de  $\text{Li}_2\text{O}$  ocorre um aumento de portadores de cargas  $\text{Li}^+$ , favorecendo a conversão de um número crescente de triângulos  $\text{BO}_3$  em  $\text{BO}_4^-$ . Cada tetraedro  $\text{BO}_4^-$  tem uma carga negativa e os cátions alcalinos estão localizados na proximidade desses locais negativos, tornando possível o transporte iônico. Assim, a medida que íons móveis de  $\text{Li}^+$  estão ligados a tetraedros  $\text{BO}_4^-$ , ocorre uma diminuição da resistividade elétrica

e conseqüentemente um aumento da condutividade iônica [47-48]. Esse fato é também relacionado com o tamanho do portador iônico  $\text{Li}^+$  e a energia de ligação química, que é sabidamente menor que para o íon  $\text{Ca}^{2+}$  [49].

**Figura 22:** Gráfico de Arrhenius para os valores de resistividade elétrica DC das amostras vítreas (a linha tracejada sendo apenas um guia para os olhos para facilitar a estimativa dos valores de resistividade a 300 °C).



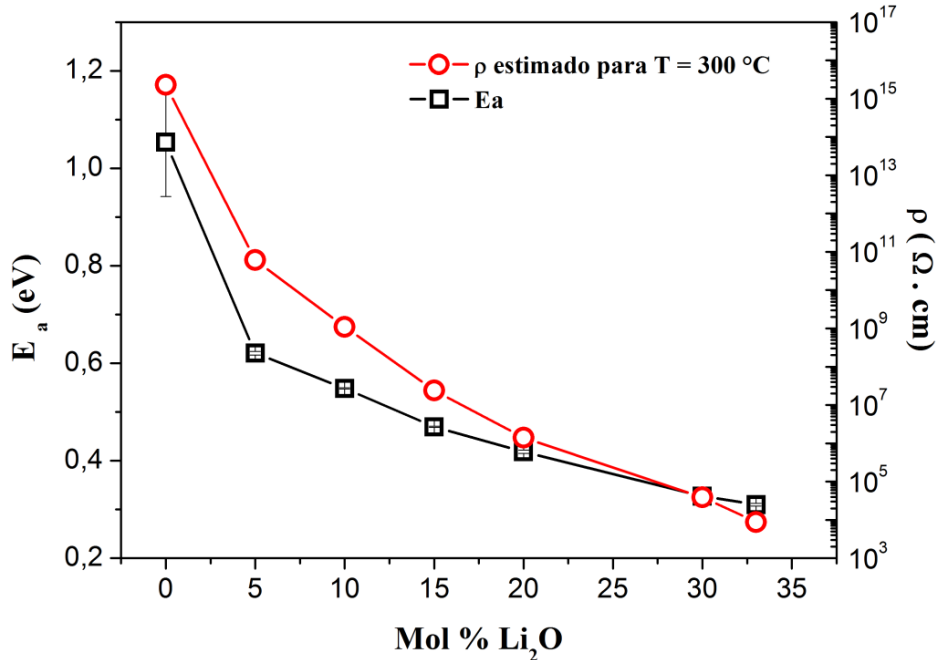
A Energia de Ativação Aparente ( $E_a$ ) está relacionada com a barreira energética para a resistividade que depende do movimento dos íons no vidro e pode ser obtida a partir da determinação da resistividade medida em diferentes temperaturas, através da Equação 3. A partir do comportamento linear apresentado na Figura 22 foi possível calcular os valores de Energia de Ativação para os processos de resistividade da matriz vítrea, que estão ilustrados na Figura 23. Os valores de resistividade e Energia de Ativação estão resumidos na Tabela 8. Pode-se observar que a troca de Lítio por Cálcio diminui significativamente a Energia de Ativação Aparente do processo de condução, bem como a sua resistividade. A Figura 23 também ilustra o comportamento da resistividade elétrica em função da composição dos vidros preparados, para a temperatura de 300 °C estimados a partir de extrapolação linear no gráfico. Nota-se também que as amostras apresentam uma variação da resistividade elétrica

que é superior a dez ordens de grandeza ( $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  até  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com a substituição do Cálcio por compostos de Lítio.

**Tabela 8:** Valores estimados de resistividade elétrica ( $\rho$ ) a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e Energia de Ativação Aparente ( $E_a$ ) para todas as composições estudadas.

Composição	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$E_a$ (eV)
CaBO	$2,3 \times 10^{15}$	$1,1 \pm 0,1$
CaLiBO-05	$6,1 \times 10^{10}$	$0,621 \pm 0,004$
CaLiBO-10	$1,1 \times 10^9$	$0,548 \pm 0,001$
CaLiBO-15	$2,4 \times 10^7$	$0,469 \pm 0,001$
CaLiBO-20	$1,4 \times 10^6$	$0,418 \pm 0,002$
CaLiBO-30	$3,9 \times 10^4$	$0,327 \pm 0,003$
LiBO	$8,8 \times 10^3$	$0,310 \pm 0,003$

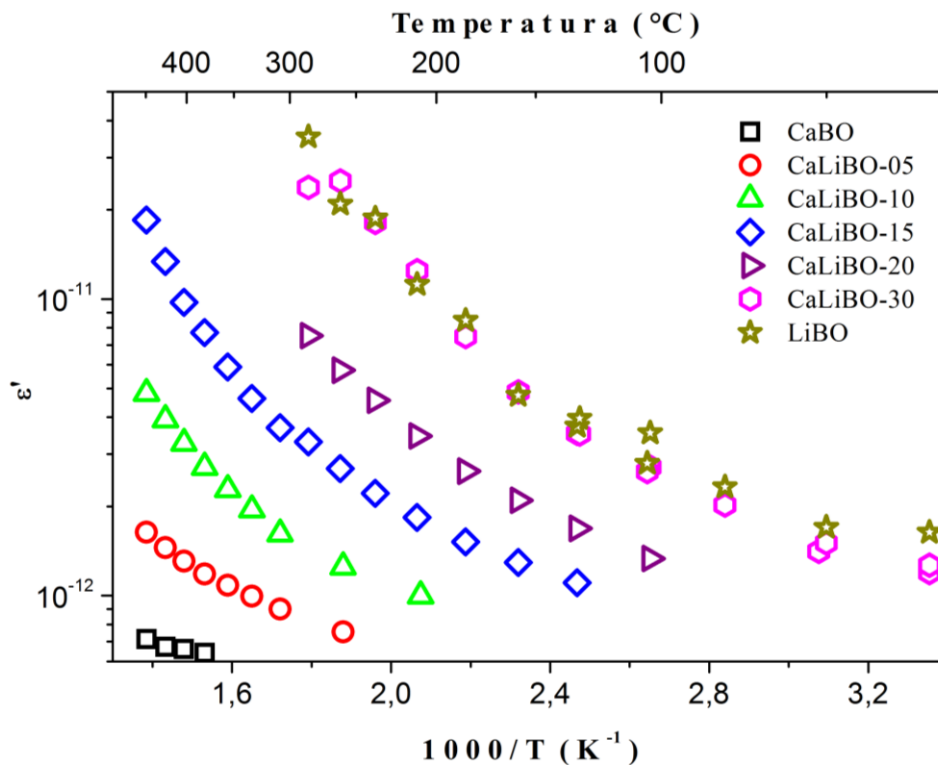
**Figura 23:** Variação da Energia de Ativação ( $E_a$ ) e da resistividade elétrica ( $\rho$ ) a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  em função da composição das amostras.



Na Figura 24 está ilustrada a variação da parte real da constante dielétrica,  $\epsilon'$ , com o inverso da temperatura absoluta para todas as composições estudadas, verifica-se que a constante dielétrica sofre um pequeno aumento, comparado com a variação de resistividade, com a temperatura, bem como com o aumento da concentração de íons  $\text{Li}^+$ . O aumento da

constante dielétrica com a temperatura pode ser explicado devido à diminuição da energia de ligação. Já o aumento da constante dielétrica com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  pode ser explicado devido ao aumento de íons Lítio e os dipolos a eles associados [47]. Os valores de capacitância encontrados para as amostras estudadas nesse trabalho são da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  F, sendo associados a processos de volume (bulk ou interior de grãos) [27-29].

**Figura 24:** Variação da constante dielétrica ( $\epsilon$ ) em função do inverso da temperatura absoluta.

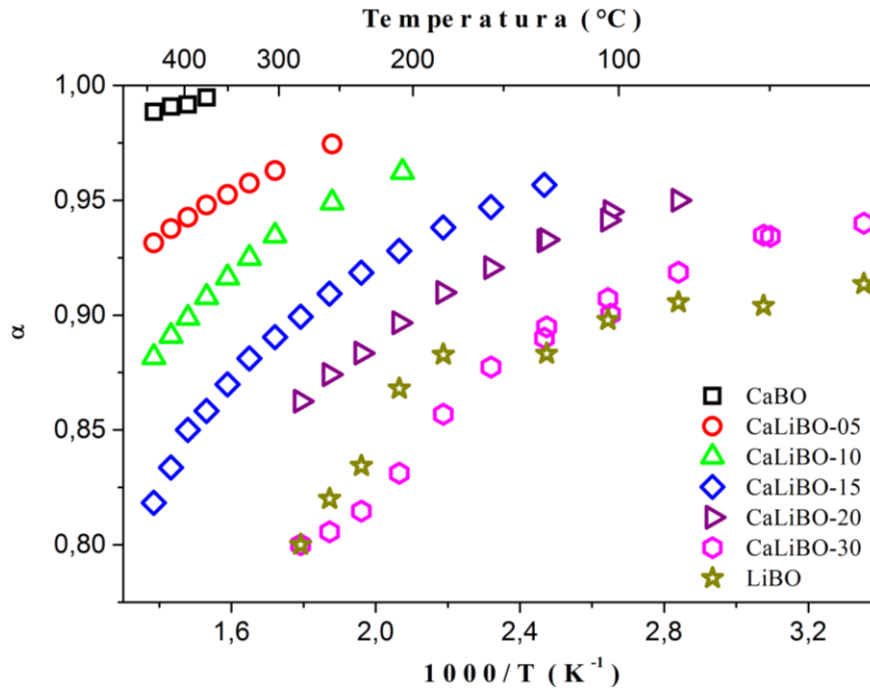


O fator (ou ângulo) de descentralização apresentado na Equação 28, mostra a não homogeneidade elétrica do material e é oriundo de heterogeneidades químicas. Quando o material não apresenta homogeneidade ocorre um achatamento do semicírculo de impedância, ou seja, o centro do semicírculo passa a ficar abaixo do eixo dos reais. Nos vidros a estrutura amorfa pode ser descrita como sendo composta por uma infinidade de micro-heterogeneidades, já um material ou um circuito RC equivalente ideal possui ângulo de descentralização zero.

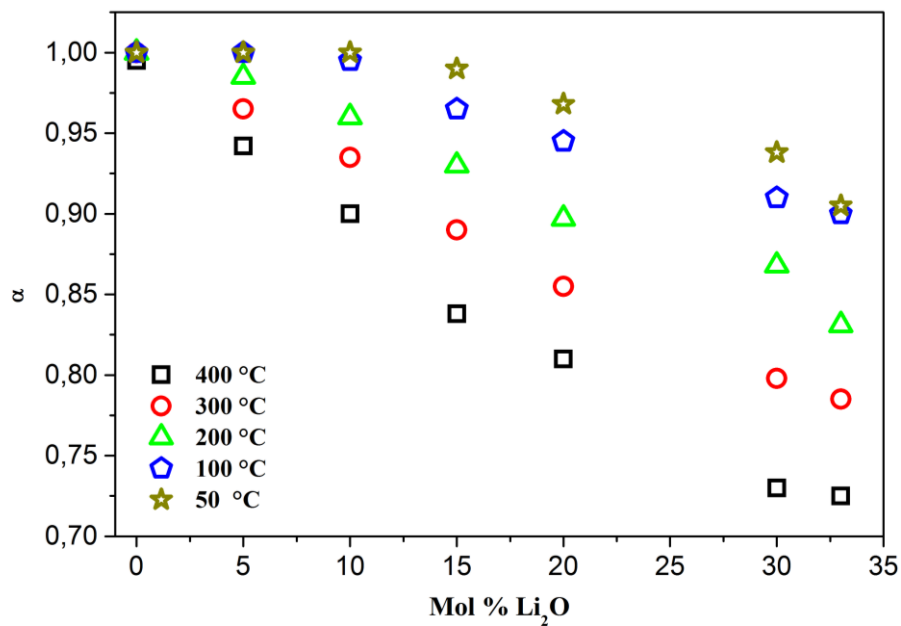
A Figura 25 ilustra a variação do fator de descentralização dos semicírculos,  $\alpha$ , em função do inverso da temperatura absoluta para todas as composições. Já na Figura 26 estão ilustrados os valores do fator de descentralização estimados graficamente para as temperaturas de 50, 100, 200, 300 e 400 °C, demonstrando a diminuição de  $\alpha$  com o aumento da

temperatura bem como com o aumento da concentração de Lítio, significando que com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  ocorre o achatamento do semicírculo, demonstrando uma tendência a um caráter mais heterogêneo com a adição do íon  $\text{Li}^+$ , o que também foi observado pelas análises térmica e de absorção no infravermelho.

**Figura 25:** Variação do fator de descentralização ( $\alpha$ ) em função do inverso da temperatura absoluta.



**Figura 26:** Fator de descentralização ( $\alpha$ ) estimado para as temperaturas de 50, 100, 200, 300 e 400 °C.





# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÕES**



## 5 CONCLUSÕES

A síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato nas composições  $67\text{B}_2\text{O}_3 - (33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O}$ , com  $x = 0, 5, 10, 15, 20, 30$  e  $33$  % em mol, foram efetuadas. Pelo método de fusão e moldagem obteve-se amostras vítreas, com aparência homogênea, transparentes e sem evidências de cristalização, o que foi confirmado por Difratomia de Raios X (DRX).

A Análise Térmica Diferencial (DTA), permitiu avaliar os parâmetros térmicos das amostras, demonstrando que ocorre uma diminuição das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , à medida que ocorre a substituição de CaO por  $\text{Li}_2\text{O}$ . Os vidros que apresentaram alta estabilidade térmica frente a devitrificação, observadas pelos parâmetros  $\Delta T$ ,  $K_H$  e  $K_w$ , foram os de composições CaBO e CaLiBO com  $x = 5, 10, 15$  e  $20$  % em mol.

A caracterização estrutural por meio da técnica de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio (FTIR) permitiu a identificação dos modos vibracionais característicos das ligações B-O. A presença de unidades  $\text{BO}_4$  no espectro da amostra vítrea confirmou a mudança de coordenação dos átomos de 3 para 4, como consequência da conversão de triângulos  $\text{BO}_3$  em  $\text{BO}_4$ , até o limite de 10 %. A partir deste, há uma inversão da tendência, com um aumento de oxigênios não-ligantes e prevalência de unidades  $\text{BO}_3$  assimetricamente conectadas.

Na avaliação das propriedades elétricas pela técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) foi possível observar uma diminuição da resistividade elétrica com o aumento da concentração de  $\text{Li}_2\text{O}$  até a composição LiBO, chegando a variações maiores que 10 ordens de grandeza, quando avaliada a temperatura de  $300$  °C. A descentralização dos diagramas de impedância também indicaram que a adição do Lítio tende a aumentar a heterogeneidade da rede vítrea, como observado pelas análises térmica e de absorção no infravermelho.



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006, 682 p. ISBN 09000682515.
- [2] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**. Edição especial. p. 13-24, maio 2001.
- [3] ARAUJO, E. B. Vidros: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, n. 3, p. 325-329, 1997.
- [4] SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p. ISBN 0854046399.
- [5] ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE VIDRAÇARIAS - SP. **O vidro na construção civil**. Disponível em <<http://www.anavidro.com.br/o-vidro-na-construcao-civil/>>. Acesso em: 26 Fev. 2016.
- [6] LIMA, A. **Vidros na Construção Civil - Tipos e Importância**. Disponível em: <<http://livrevida.com.br/arquitetura-e-construcao/vidros-na-construcao-civil/>>. Acesso em: 26 Fev. 2016.
- [7] MAURO, J. C. Grand challenges in glass science. **Frontiers in Materials**, v. 1, p 1-5, 2014.
- [8] MAURO, J. C.; ZANNOTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313-327, 2014.
- [9] SDIRI, N.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Effects of substituting P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the thermal and optical properties of sodium borophosphate glasses doped with Er. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 389, p. 38-45, 2014.
- [10] SILVA, V. A.; NASCIMENTO, M. L. F.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. The structural role of Ti in a thermally-treated Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 404, p. 104-108, 2014.
- [11] ROJAS, S. S.; YUKIMITU, K.; CAMARGO, A. S. S.; NUNES, L. A. O.; HERNANDES, A. C. Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352 p. 3608-3612, 2006.
- [12] ROJAS, S. S.; SOUZA, J. E.; YUKIMITU, K.; HERNANDES, A. C. Structural Thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 398-399, p. 57-61, 2014.
- [13] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Tradução de D. W. Scott e C. Massart. Cambridge: University Press, 1991. 505 p. ISBN 0521355826.

- [14] ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, Oct. 1932.
- [15] GAUTAM, C.; YADAV, A. K.; SINGH, A. K. A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives. **International Scholarly Research Network**, v. 2012, Article ID 428497, 17 p., 2012.
- [16] WRIGHT, A. C.; VEDISHCHEVA, N. M.; SHAKHMATKIN B. A. Vitreous Borate Networks Containing Superstructural Units: A Challenge To The Random Network Theory? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.192-193, p. 92- 97, 1995.
- [17] FEITOSA C. A. C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema  $TiO_2 - BaO - B_2O_3$** . 2004. 208 p. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- [18] ROJAS S. S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema  $CaB_4O_7-CaB_2O_4$  visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. 2005. 119 p. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [19] MANIU D.; ILIESCU, T.; ANDERLEAN, I.; CINTA-PINZARU, S.; TARCEA, N.; KIEFER, W. Raman study on  $B_2O_3-CaO$  glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 651-653, p. 485-488, 2003.
- [20] CARLSON, E. T. The system:  $CaO - B_2O_3$ . **Bureau of Standards Journal of Research**. v. 9, p. 825-832, 1932.
- [21] KAPLUN A. B.; MESHALKIN A. B. Phase equilibria in the binary systems  $Li_2O - B_2O_3$  and  $Cs_2O - B_2O_3$ . **Journal of Crystal Growth**, v. 209, p. 890-894, 2000.
- [22] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- [23] SOUZA, S. R. **Propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros germanato de bismuto e sua cristalização abaixo da temperatura de transição vítrea**. 2010. 168 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [24] MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy** - emphasizing solid materials and systems. New York: John Willey & Sons, 1987. 346 p. ISBN 0471831220.
- [25] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 223, p. 25-50, 1987.
- [26] JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London: Chelsea Dielectric Press, 1983. 396 p. ISBN 0950871109.

- 
- [27] MARECI, D.; RUSU, I.; CHELARIU, R.; BOLAT, G.; MUNTEANU, C.; SUTIMAN, D.; SOUTO, R. M. Application of dynamic electrochemical impedance spectroscopy to the evaluation of the corrosion resistance of a historic bronze object in artificial acid rainwater. **European Journal of Science and Theology**, v. 9, n. 6, p. 189-199, 2013.
- [28] IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, 1990.
- [29] FLETCHER, J. G.; WEST, A. R.; IRVINE, J. T. S. The ac impedance response of the physical interface between yttria-stabilized zirconia and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . **Journal of the Electrochemical Society**, v.142, n. 8, p. 2650-2654, 1995.
- [30] GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; MPEKO, J.-C.; RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F.; DELGADO, A. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062-1073, 2003.
- [31] GUSSO, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{2,9}$** . 2008. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [32] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p. ISBN 8573079762.
- [33] SANTOS, C. N. **Estudo de vidros metafosfatos do sistema  $\text{KPO}_3\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$  e sua aplicação em dosimetria termoluminescente**. 2003. 148 p. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- [34] IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82p. ISBN 858843413X.
- [35] NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, L. A.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3296-3308, 2005.
- [36] AVRAMOV, I.; ZANOTTO, E. D.; PRADO, M. O. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 320, p. 9-20, 2003.
- [37] RODRIGUES, A. G.; GALZERANI J. C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, 4309, 2012.
- [38] SILVA, A. D. R. **Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro**. 2013. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- [39] RAMTEKE, D. D.; GEDAM, R. S. Impedance spectroscopic characterization of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  containing lithium borate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133 p. 19-23, 2014.

- [40] BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, n. 12, p. 2657-2670, 1969.
- [41] ARDELEAN, I.; PASCUTA, P. Structural Study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Glasses by IR Spectroscopy. **Modern Physics Letters B**, v.16, n. 21, p. 815-819, 2002.
- [42] TRIPATHI, G.; RAI, V. K.; RAI, S. B. Spectroscopic studies of Eu<sup>3+</sup> doped CaLiBO glass: Effect of the addition of barium carbonate, energy transfer in the presence of Sm<sup>3+</sup>. **Optics Communications**, v. 264, p. 116-122, 2006.
- [43] CICEO-LUCACEL, R.; ARDELEAN, I. FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 2020-2024, 2007.
- [44] KAMITSOS, E. I.; CHRYSSIKOS, G. D. Borate glass structure by Raman and infrared Spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 247, p. 1-16, 1991.
- [45] IRION M.; COUZI M. An Infrared and Raman Study of New Ionic-Conductor Lithium Glasses. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 31, p. 285-294, 1980.
- [46] KAMITSOS, E. I.; PATSIS, A. P.; KARAKASSIDES, M. A.; CHRYSSIKOS, G. D. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, p. 52-67, 1990.
- [47] ABOUSEHLY, A.; ISSA, S. A. M.; EL-OYOUNM, A.; AFIFY, N. Electrical and mechanical properties of Li<sub>2</sub>O-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 429, p. 148-152, 2015.
- [48] RAMTEKE, D. D; GEDAM, R. S. Study of Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by impedance spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 258, p. 82-87, 2014.
- [49] LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 522 p. ISBN 9788521201762.