

UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS - UFGD
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - FACET
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ESMAEL DIAS PRADO

**Efeito dos modificadores mistos nas propriedades elétricas de
vidros CaNaBO avaliado por espectroscopia de impedância**

Dourados - MS
Novembro de 2024

ESMAEL DIAS PRADO

Efeito dos modificadores mistos nas propriedades elétricas de vidros CaNaBO avaliado por espectroscopia de impedância

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Ciência Ambiental
Orientadora: Profa. Dra. Seila Rojas de Souza
Coorientador: Prof. Dr. José Ezequiel de Souza

Dourados - MS
Novembro de 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

P896e

Prado, Esmael Dias

Efeito dos modificadores mistos nas propriedades elétricas de vidros CaNaBO avaliado por espectroscopia de impedância [recurso eletrônico] / Esmael Dias Prado. - 2024.
Arquivo em formato pdf.

Orientadora: Seila Rojas de Souza.

Coorientador: José Ezequiel de Souza.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Federal da Grande Dourados, 2024.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

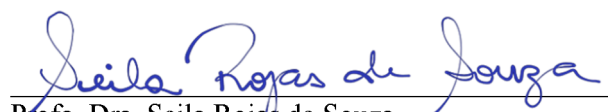
1. Vidros Boratos. 2. Propriedades elétricas. 3. Espectroscopia de Impedância. 4. Condutividade iônica. 5. Relaxação Dielétrica. I. Souza, Seila Rojas de. II. Souza, José Ezequiel de. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo autor.

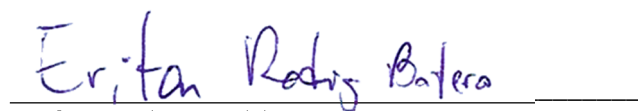
©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

TERMO DE APROVAÇÃO

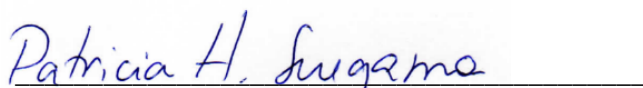
Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer Aprovado, para a tese intitulada: "Efeito dos modificadores mistos nas propriedades elétricas de vidros CaNaBO avaliado por espectroscopia de impedância", de autoria de Esmael Dias Prado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



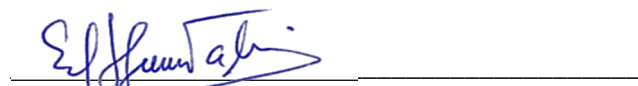
Profa. Dra. Seila Rojas de Souza
Presidente da Banca Examinadora



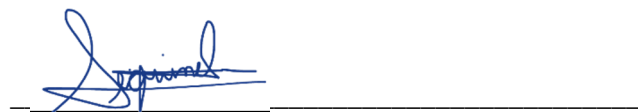
Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
Membro Examinador (UFGD)



Profa. Dra. Patricia Hatsue Sugama
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Jean Claude M'Peko
Membro Examinador (USP)



Prof. Dr. Thiago Sequinel
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 04 de novembro de 2024.

A Deus.

*Dedico também à minha
esposa Elaine e aos meus
pais, Ismael e Zilda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar comigo em todos os momentos, proporcionando minha existência com saúde e me capacitando a superar cada obstáculo. Sou grato pela oportunidade de cursar uma pós-graduação e por completar essa jornada com saúde, ânimo e resiliência.

À minha família, pelo incentivo constante e por acreditar em mim, especialmente minha esposa, Elaine, pelo companheirismo e compreensão durante minhas dificuldades.

Aos meus pais, Ismael e Zilda Prado, pelo amor, apoio incondicional e valores transmitidos ao longo da vida, que me inspiram e motivam, e por suas orações que acompanham todos os meus passos, incentivando uma vida plena.

Aos meus professores, Profa. Dra. Seila Rojas de Souza e Prof. Dr. José Ezequiel de Souza, pelos ensinamentos, confiança, paciência e apoio essencial ao desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pela dedicação ao projeto, pelas ideias compartilhadas, pelo suporte com equipamentos e auxílio na preparação e caracterização das amostras, bem como pelos momentos de convivência, amizade e trocas ao longo dos anos.

Ao Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho, pela generosa disponibilização do equipamento de Análise Térmica Diferencial, que contribuiu significativamente para este trabalho. Ao Prof. Dr. Eduardo Antonelli, cujo suporte com o uso do equipamento de Difração de Raios X foi fundamental para a caracterização das amostras. Ao Prof. Dr. Eduardo José de Arruda, pela gentileza em ceder o equipamento de Espectroscopia UV-Vis, possibilitando análises essenciais para os resultados obtidos. E a todos os demais professores que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento e a concretização deste projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, pela oportunidade e pelo apoio à realização deste trabalho.

Aos técnicos e colegas de laboratório Eliene, Poliane, Willian e Enderson, pela amizade, convivência e inestimável ajuda ao longo desta jornada.

A todos os colegas do LMCA.

Às agências financiadoras deste trabalho.

A todos que fizeram parte deste trabalho de forma direta ou indireta, meus sinceros agradecimentos.

“O entusiasmo é a maior força da alma.

Conserva-o e nunca te faltará poder para conseguir o que desejas.”

Napoleon Hill (1883 – 1970)

RESUMO

Prado, E. D. **Efeito dos modificadores mistos nas propriedades elétricas de vidros CaNaBO avaliado por espectroscopia de impedância.** 2024. 136 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2024.

Matrizes vítreas à base de óxido de boro possuem pontos de fusão relativamente menores do que vidros silicatos, facilitando a sua preparação e reduzindo custos de produção. O óxido de boro forma várias unidades estruturais, permitindo a adição de dopantes, como terras-raras e metais de transição, e possibilitando a criação de materiais livres de metais pesados. A incorporação de íons, como o Na^+ , em matrizes vítreas, atende às demandas por alternativas mais ecológicas e biocompatíveis em tecnologias de armazenamento de energia, alinhadas a um futuro mais sustentável. Além disso, a estrutura amorfa dos vidros oferece vantagens em relação a outros eletrólitos, incluindo uma condutividade iônica isotrópica e a eliminação de problemas associados aos efeitos de contorno de grão presentes em cerâmicas. Nesse contexto, para avaliar as propriedades elétricas de amostras vítreas formadas pelo óxido de boro (B_2O_3) como formador de rede, e modificadas com óxido de cálcio (CaO) e óxido de sódio (Na_2O), foram estudadas as composições $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$, com $x = 5, 10, 15, 20, 30$ e 33 % em mol, nomeadas como $\text{CaNaBO-}x$, empregando-se as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de impedância (EI). As técnicas de DRX e DTA foram utilizadas para investigar a natureza amorfa das amostras, enquanto a espectroscopia UV-Vis revelou uma transmitância acima de 80 % entre 342 e 1000 nm, destacando boas propriedades ópticas das diferentes composições. Na espectroscopia de impedância, conduzida entre 50 e 425 °C, observou-se que, a 300 °C, a condutividade elétrica variou de 10^{-13} S/cm para a composição CaNaBO-05 até 10^{-6} S/cm para CaNaBO-33 , evidenciando uma variação de aproximadamente sete ordens de grandeza no sistema, além de efeitos de relaxação característicos avaliados pelo módulo elétrico imaginário. A condutividade no limite DC foi ajustada conforme a Lei de Potência de Jonscher, enquanto a energia de ativação aparente (E_a), obtida pelo modelo de Arrhenius, variou de 154 para 87,5 kJ/mol, sugerindo que a substituição de íons Ca^{2+} por Na^+ pode otimizar a mobilidade iônica, ainda que com tendência a comportamento não estritamente linear. Esses achados indicam o potencial do sistema de vidro borato para estudos aprofundados de condutividade iônica e propriedades de relaxação dielétrica.

Palavras-chave: 1. Vidros Boratos. 2. Propriedades elétricas. 3. Espectroscopia de Impedância. 4. Condutividade iônica. 5. Relaxação Dielétrica.

ABSTRACT

Prado, E. D. **Effect of mixed modifiers on the electrical properties of CaNaBO glasses evaluated by impedance spectroscopy**. 2024. 136 p. Thesis (Doctoral) - Faculty of Exact Sciences and Technology, Federal University of Grande Dourados, Dourados, 2024.

Borate glass matrices based on boron oxide have lower melting points than silicate glasses, facilitating their preparation and reducing production costs. Boron oxide forms various structural units, allowing the incorporation of dopants such as rare-earth elements and transition metals, enabling the development of heavy-metal-free materials. The incorporation of ions such as Na^+ into glass matrices meets the demand for environmentally friendly and biocompatible alternatives in energy storage technologies. Additionally, the amorphous structure of glasses offers advantages over other electrolytes, including isotropic ionic conductivity and the absence of grain boundary effects typical of ceramics. To evaluate the electrical properties of glass samples formed by boron oxide (B_2O_3) as a network former and modified with calcium oxide (CaO) and sodium oxide (Na_2O), compositions of $(33.33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66.67\text{B}_2\text{O}_3$ with $x = 5, 10, 15, 20, 30$, and $33 \text{ mol\%}$ were investigated and designated as CaNaBO- x . X-ray diffraction (XRD), Differential thermal analysis (DTA), UV-Vis spectroscopy, and impedance spectroscopy (IS) were employed. XRD and DTA confirmed the amorphous nature of the samples, while UV-Vis measurements revealed transmittance above 80% between 342 and 1000 nm. Impedance spectroscopy measurements, conducted between 50 and 425 °C, showed that at 300 °C the electrical conductivity varied from approximately 10^{-13} S/cm for CaNaBO-05 to 10^{-6} S/cm for CaNaBO-33, corresponding to a variation of about seven orders of magnitude. The DC conductivity was fitted according to Jonscher's Power Law, and the apparent activation energy (E_a), obtained from the Arrhenius model, decreased from 154 to 87.5 kJ/mol, suggesting that the substitution of Ca^{2+} by Na^+ enhances ionic mobility, although showing a tendency toward non-linear compositional behavior at higher Na_2O contents. These results highlight the potential of the borate glass system for advanced studies of ionic conductivity and complex dielectric relaxation mechanisms.

Keywords: 1. Borate Glasses. 2. Electrical Properties. 3. Impedance Spectroscopy. 4. Ionic Conductivity. 5. Dielectric Relaxation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação bidimensional da estrutura: (A) arranjo cristalino de um composto hipotético A_2O_3 , com simetria e periodicidade; (B) estrutura vítrea do mesmo composto, evidenciando ausência de simetria e ordem a longo alcance. O átomo A pode ser exemplificado pelo elemento Boro. Adaptado da Ref. (44).	19
Figura 2 -	Comportamento do volume específico em função da temperatura para diferentes estados do material, destacando T_g (temperatura de transição vítrea) e T_f (temperatura de fusão). Adaptada da Ref. (44).	20
Figura 3 -	Unidades básicas de possíveis grupos estruturais de boratos: 1. anel boroxol; 2. unidade pentaborato; 3. unidade triborato; 4. unidade diborato; 5. anel metaborato; 6. cadeia metaborato; 7. tetraedro BO_4 ; 8. unidade piroborato; 9. unidade ortoborato; 10. tetraedro boro-oxigênio com dois átomos de oxigênio ligantes e dois oxigênios não-ligantes. Círculos sólidos representam átomos de boro e círculos abertos representam oxigênios. “Ø” indica um átomo de oxigênio ligante e “O-” indica um oxigênio não ligante. Figura adaptada da Ref. [60].	22
Figura 4 -	(a) Circuito $R C$ paralelo e (b) Plano complexo da resposta de impedância do circuito $R C$. Figura obtida da Ref. [37].	30
Figura 5 -	(a) Circuito $R CPE$ paralelo e (b) Resposta de impedância no plano complexo de um arco circular descentralizado. Figura adaptada da Ref. [37].	31
Figura 6 -	Comparação da dependência da frequência da condutividade elétrica AC, proposta por Jonscher e Almond, com o comportamento de um circuito RC ideal.	45
Figura 7 -	Imagem fotográfica dos vidros das matrizes $CaNaBO-x$, com x variando entre 5 e 33 % em mol, após a finalização do processo de fusão e moldagem. Figura obtida da Ref. [66].	58
Figura 8 -	Curva de análise térmica padrão de um vidro, exibindo um pico exotérmico causado pela cristalização e um pico endotérmico decorrente da fusão do material. Figura adaptada da Ref. [165].	59
Figura 9 -	Conexões e funcionamento geral do sistema de aquecimento controlado e dispositivos de medidas de EI. Detalhes sobre cada elemento (indicados pelas letras de A até H) no texto. Figura adaptada da Referência [168].	63
Figura 10 -	(a) Exemplo de amostra após os processos de corte e polimento. (b) Imagem de algumas amostras após a metalização.	66
Figura 11 -	Difratogramas para todas as amostras preparadas, mostrando a ausência de cristalização e a presença de halo característico de um sistema vítreo.	68

Figura 12 -	Perfis de Análise Térmica Diferencial registrados durante o aquecimento para todas as composições sintetizadas.....	69
Figura 13 -	Valores dos parâmetros térmicos T_g , ΔT , K_{LL} e K_H dos vidros CaNaBO- x em função da porcentagem molar de Na ₂ O. As linhas tracejadas servem como referência visual.....	70
Figura 14 -	Espectros de transmitância no ultravioleta-visível para os vidros CaNaBO- x , com detalhe ampliado da região de corte UV e comparação com o espectro de transmitância do quartzo como referência e linha de base.....	72
Figura 15 -	Diagrama de Nyquist em termos da resistividade complexa (ρ'' vs ρ') para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, das amostras: (a) CaNaBO-05, (b) CaNaBO-10, (c) CaNaBO-15, (d) CaNaBO-20, (e) CaNaBO-25, (f) CaNaBO-30, (g) CaNaBO-33, com indicação do sentido do crescimento da frequência, ω , e representação do circuito equivalente com ajuste (<i>fitting</i>) para cada medida.....	74
Figura 16 -	Expoente de dispersão, α , para temperaturas de 50 a 400 °C em função da composição das amostras estudadas.	76
Figura 17 -	Gráficos da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para as amostras CaNaBO- x , em diferentes intervalos de temperatura.	77
Figura 18 -	Gráfico da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência das amostras CaNaBO- x na mesma temperatura de 300 °C.	80
Figura 19 -	Gráfico da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para a amostra CaNaBO-25, em diferentes intervalos de temperatura, com ajuste pela Lei de Potência de Jonscher.....	84
Figura 20 -	Variações do expoente S da Lei de Potência de Jonscher em função da temperatura para todas as composições CaNaBO- x	87
Figura 21 -	Valores do produto do fator A da Lei de Potência de Jonscher pela temperatura em função do inverso da temperatura absoluta para todas as composições CaNaBO- x	87
Figura 22 -	Variações da constante dielétrica real, κ' , em função da frequência na faixa de temperatura de 50 a 425 °C para as amostras de vidro CaNaBO- x	90
Figura 23 -	Parte imaginária dos espectros das isothermas do módulo elétrico no domínio da frequência em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x	95
Figura 24 -	Variações de M''/M''_p em função de f/f_p para as amostras de vidro CaNaBO: (a) $x = 5$ (275 a 425 °C), (b) $x = 10$ (175 a 425 °C), (c) $x = 15$ (125 a 425 °C), (d) $x = 20$ (75 a 425 °C), (e) $x = 25$ (50 a 400 °C), (f) $x = 30$ (75 a 350 °C), (g) $x = 33$ (50 a 350 °C) e (h) comparação dos valores a 300 °C.....	100

Figura 25 -	Parte imaginária dos espectros das isotermas do módulo elétrico no domínio da frequência: (a) em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO-25; e (b) para as distintas composições CaNaBO- x em $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	102
Figura 26 -	Valores do expoente β em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x	103
Figura 27 -	Gráfico de Arrhenius para os valores do produto do inverso da temperatura pela resistividade elétrica, $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$, das amostras vítreas CaNaBO- x ($x = 5$ a $x = 33$) em função do inverso da temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste dos dados pela Equação (55).	106
Figura 28 -	Gráfico de Arrhenius para os valores do produto $\sigma_{DC} \cdot T$ em função do inverso da temperatura para as amostras vítreas CaNaBO- x ($x = 5$ a $x = 33$). Os símbolos vazados correspondem aos valores advindos da análise por circuito equivalente e as linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados. Os pontos cheios indicam valores obtidos pela análise de Jonscher.	107
Figura 29 -	Gráfico de Arrhenius para os valores de τ_p das amostras vítreas CaNaBO- x em função da temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados.	108
Figura 30 -	Gráfico de energia de ativação aparente, E_a , extraídos dos gráficos de Arrhenius da (a) da resistividade, $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$; e (b) do tempo de relaxação, τ_p , em função da quantidade molar de Na ₂ O nos sistemas CaNaBO- x . Os valores do logaritmo das mesmas propriedades aferidas na temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ são mostrados de forma comparativa.	110
Figura 31 -	Impressão da tela do Software de Aquisição Dados AGILENT/NOVUS N1200 USB V19.0 UFGD-LMCA aba “PROGRAMA”, complementação da programação remota do controlador.....	134
Figura 32 -	Padronização dos tempos em minutos da rampa de subida/descida em passo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de variação da rampa $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, intervalo de subida para 25 até $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ e descida de 425 até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	135
Figura 33 -	Padronização dos tempos em minutos da rampa de subida em passo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de variação da rampa $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, intervalo de descida ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $25\text{ }^{\circ}\text{C}$).	136
Figura 34 -	Impressão da tela do Software de Aquisição Dados AGILENT/NOVUS N1200 USB V19.0 UFGD-LMCA aba “GRÁFICO”, visualizando a rampa de subida e descida, produzido pelo sistema controlado durante a aquisição de dados.	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Estabilidade térmica do forno avaliada em diferentes patamares de temperatura em passos de 25 °C.....	62
Tabela 2 -	Espessura das amostras vítreas após o polimento óptico utilizadas na caracterização óptica no UV-Vis; e espessura e diâmetro das amostras utilizadas para a caracterização elétrica por EI.	67
Tabela 3 -	Valores das temperaturas dos eventos térmicos, T_g , T_x , T_c e T_f , para as composições CaNaBO- x , em conjunto com os parâmetros térmicos ΔT , K_H , K_W e K_{LL} . Os valores acompanhados por um asterisco foram difíceis de determinar devido a um sinal DTA bastante tênue, mas são apresentados para fins de completude.	70
Tabela 4 -	Transmitância $T = 80 \%$ para as amostras CaNaBO- x em seus respectivos comprimentos de ondas na interseção.	72
Tabela 5 -	Valores de condutividade, σ_{DC} , e resistividade, ρ_{DC} , obtidos ajuste de circuito equivalente; tempo de relaxação, τ_p , obtido pelo ajuste KWW; e κ' pela identidade dada pela Equação (63), para as amostras de vidro CaNaBO- x a 300 °C.....	109
Tabela 6 -	Valores da energia de ativação aparente, E_a , dados em kJ/mol e eV, calculados a partir da resistividade, ρ_{DC} , e tempo de relaxação, τ_p , das amostras CaNaBO- x	111
Tabela 7 -	Exemplo de programação das rampas e patamares no software controlador do forno.	136

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Conceitos fundamentais sobre materiais vítreos	18
2.2	Vidros boratos	21
2.3	Introdução a condutividade elétrica	23
2.4	Um breve histórico sobre espectroscopia de impedância	24
2.5	Espectroscopia de impedância	26
2.6	Análises dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes	28
2.7	Sistemas não ideais de espectroscopia de impedância	30
2.8	Fundamentação para análise da condutividade elétrica	32
2.9	Fundamentação para análise do módulo elétrico	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	Preparo das amostras	57
3.2	Técnicas de caracterização	58
3.2.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	58
3.2.2	<i>Análise térmica diferencial (DTA)</i>	59
3.2.3	<i>Absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis)</i>	61
3.2.4	<i>Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)</i>	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1	Resultados do processamento e preparação das amostras vítreas	66
4.2	Difratometria de raios X (DRX)	68
4.3	Análise Térmica Diferencial (DTA)	68
4.4	Espectros de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis)	71
4.5	Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)	72
4.5.1	<i>Avaliação pelo espectro de impedância de Nyquist</i>	73
4.5.2	<i>Avaliação pela dispersão da condutividade elétrica</i>	77
4.5.3	<i>Avaliação pela dispersão da constante dielétrica</i>	89
4.5.4	<i>Avaliação pelo formalismo do módulo elétrico</i>	95
4.5.5	<i>Relação de Arrhenius e energia de ativação aparente</i>	104
5	CONCLUSÕES	113
6	TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS	118
	ANEXO - SISTEMA DE AQUECIMENTO CONTROLADO	134

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Matrizes vítreas à base de óxido de boro têm sido amplamente utilizadas na indústria e nas áreas científico-tecnológicas e, conseqüentemente, têm sido alvo de estudos científicos no intuito de melhor entender e aprimorar suas propriedades físico-químicas. O trióxido de diboro – ou simplesmente óxido de boro (B_2O_3) – é um típico formador vítreo, com ponto de fusão relativamente baixo, o que facilita o seu preparo e reduz custos de produção [1-9]. Uma grande diversidade de unidades estruturais compõe a rede vítrea formada por vidros a base de boro, favorecendo a aceitação de uma ampla quantidade de dopantes terras-raras ou metais de transição [1,10-12]. Dentre as variadas possibilidades de matrizes, os vidros boratos em sistemas ternários contendo a mistura de modificadores, $MO - N_2O - B_2O_3$ onde M é um metal alcalino e N um metal alcalino terroso, foram pouco explorados. A esse efeito dá-se o nome de Efeito de Modificadores Mistos – EMM, comumente designado pela sigla MME do inglês *Mixing Modifier Effect* [5,13-17].

Muitos trabalhos reportados na literatura avaliam a resposta de vidros boratos quanto a sua aplicabilidade como eletrólitos sólidos. Inicialmente, nota-se uma quantidade expressiva de trabalhos em sistemas contendo chumbo ($Me = Pb$) e na presença de íons halogênios (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), sendo normalmente bons eletrólitos sólidos, com expressiva condutividade devida à alta mobilidade dos íons halogênios, que podem atuar como principais portadores de carga nessas matrizes [16,18-22]. No entanto, a partir de 1995, considerando a toxicidade do chumbo trabalhos propondo a substituição deste por outros metais começam a surgir [23-26]. Nesse intuito a avaliação de novas matrizes com possível aplicação eletrolítica torna-se interessante na área científico-tecnológica, tendo inúmeras aplicações como na optoeletrônica, em vidros condutores de íons rápidos ou supercondutores iônicos, em dispositivos eletroquímicos e eletrocromáticos, sensores, *displays*, como cátodo para baterias do estado sólido, entre outras aplicações [3,4,19,20,26-28]. Além disso, o óxido de boro, ao permitir a adição de diversos dopantes, facilita a criação de materiais livres de metais pesados, integrando essa tecnologia à incorporação de íons alcalinos, como o Na^+ e ou Ca^{2+} , em matrizes vítreas sólidas, que se apresentam como alternativas mais ecológicas e frequentemente não inflamáveis para baterias sólidas. Quando adequadamente selecionados, esses materiais podem ser biocompatíveis, atendendo às demandas na área de saúde e tecnologias sustentáveis [24,28-34].

No entanto, campos elétricos ou gradientes de atmosfera, geralmente utilizados nas aplicações acima mencionadas, podem alterar de forma definitiva os eletrólitos vítreos, como por exemplo, promovendo uma cristalização não-espontânea. A eletrodeposição de filmes sobre

substratos a partir da cristalização em eletrólitos líquidos [35] e o crescimento de fases cristalinas orientadas em vidros fundidos [36] são exemplos dos efeitos causados por uma diferença de potencial elétrico, deixando clara a necessidade de uma avaliação criteriosa desses materiais frente às suas características quanto da aplicação de um campo elétrico [37].

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 $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$, 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 [38]. Trabalhos prévios desenvolvidos no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/FACET/UFGD) em matrizes nomeadas CaLiBO, mostram 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 $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$. A adição de Li_2O também pode aumentar significativamente a condutividade dos vidros a depender da composição ou ainda da temperatura [12,39].

A habilidade de alguns eletrólitos vítreos em alcançar condutividades da ordem de 10^{-2} a 10^{-5} S/cm, à temperatura ambiente, têm atraído muita atenção. A estrutura amorfa traz vantagens sobre outros eletrólitos incluindo uma condutividade iônica isotrópica e eliminação de problemas associados aos efeitos de contorno de grão, fraca ou nenhuma contribuição eletrônica, além de boa estabilidade física e química ante ao ambiente [40-43].

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades elétricas de amostras vítreas nas composições $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$, com $x = 5, 10, 15, 20, 30$ e 33 % em mol, utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância (EI). Buscou-se um entendimento aprofundado das propriedades elétricas em função dos modificadores mistos e em função da temperatura, bem como a influência desses parâmetros nos mecanismos de condução iônica e relaxação dielétrica. Avaliou-se também a confiabilidade do controle de patamar da temperatura na célula de aquecimento construída no LMCA, visando consolidar a técnica de EI para estudos de sólidos na UFGD. Para complementar a análise, foram aplicadas técnicas de Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para caracterizar a estrutura e as propriedades ópticas e térmicas das amostras, proporcionando uma visão ampliada dos mecanismos responsáveis pelo processo de condução nesses vidros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta os principais conceitos utilizados neste trabalho. Primeiro, discutem-se os conceitos gerais sobre vidros e, em seguida, as características específicas dos vidros boratos, abordando suas características estruturais. Em seguida, trata-se da condutividade elétrica e das diferenças entre condução iônica e eletrônica em sólidos. A Espectroscopia de Impedância é introduzida como a técnica central deste estudo, seguida da análise de diagramas de impedância e circuitos equivalentes. Por fim, o formalismo do módulo elétrico é discutido como ferramenta para a análise dos processos de relaxação dielétrica e condutiva em materiais vítreos.

2.1 Conceitos fundamentais sobre materiais vítreos

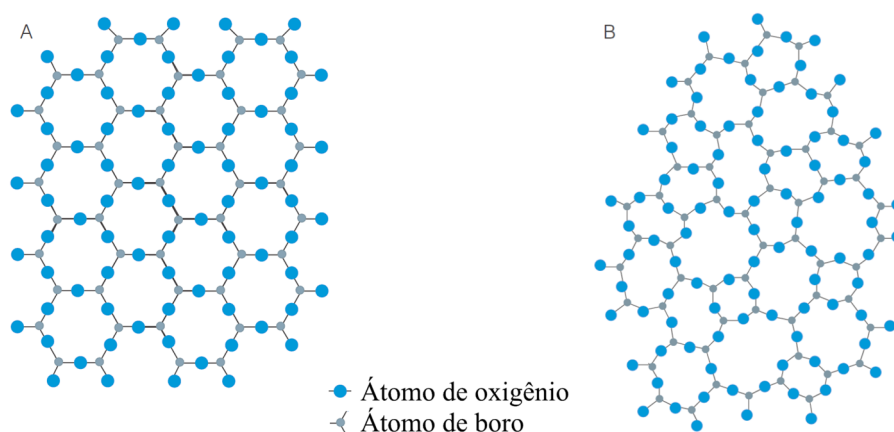
Os vidros, materiais de longa data na história da humanidade, tiveram seu uso inicialmente voltado para a produção de utensílios e ornamentos. Registros históricos indicam que sua descoberta pode ter ocorrido de forma acidental por volta de 7000 a.C. Relatos apontam que os fenícios, ao acamparem na costa síria, utilizaram blocos de salitre sobre a areia em fogueiras improvisadas. Com o aquecimento desses elementos, uma substância líquida e brilhante teria se formado, solidificando-se rapidamente ao esfriar e originando o vidro [4,44-46]. Reconhecido como material de alto valor pelos egípcios, o vidro foi inicialmente empregado em adornos e utensílios preciosos. O desenvolvimento da técnica de sopro, por volta de 200 a.C., impulsionou a criação de recipientes e objetos decorativos com variadas formas, ampliando suas aplicações [1,16,46,47]. Com o avanço científico e tecnológico, o vidro consolidou-se como um material essencial em inúmeras aplicações, destacando-se por sua durabilidade, transparência e estabilidade, características que o tornam um tema de grande interesse científico e amplamente estudado [1,4,5,7,17,48-51].

Apesar dos avanços no conhecimento sobre materiais vítreos, a definição exata do que caracteriza um vidro ainda é motivo de discussão. Shelby, um dos principais estudiosos da área, define o vidro como um sólido amorfo que carece de periodicidade estrutural a longo alcance e apresenta uma região de transição vítrea. Segundo essa definição, qualquer material orgânico, inorgânico ou metálico que tenha estrutura amorfa e passe por uma transformação vítrea pode ser considerado vidro [1,44,48,49,52]. Complementando essa perspectiva, Zanotto e Mauro propõem definições adaptadas a diferentes níveis de entendimento. Para o público em geral, descrevem o vidro como um estado de não-equilíbrio e não-cristalino da matéria, que aparenta

ser sólido em escalas de tempo curtas, mas relaxa gradualmente em direção ao estado líquido. Para especialistas, apresentam uma visão mais técnica, definindo-o como um estado não-cristalino de matéria condensada, cuja estrutura se assemelha a líquidos super-resfriados, passando por uma transição vítrea e relaxando espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado, com um destino final de cristalização [49].

Para classificar um material como vidro, dois aspectos são fundamentais: a ausência de periodicidade estrutural a longo alcance e a ocorrência da transição vítrea [1,4,49,53,54]. De acordo com Zachariasen, o vidro apresenta uma rede tridimensional desordenada, onde as forças interatômicas são comparáveis às de um cristal, mas sem a organização regular típica dos materiais cristalinos [49,55]. Esse contraste entre a estrutura ordenada dos cristais e a desordem dos vidros pode ser observado na representação bidimensional da estrutura do composto hipotético A_2O_3 , ilustrada na Figura 1, que destaca a diferença de periodicidade e simetria entre a estrutura vítrea e a cristalina.

Figura 1 - Representação bidimensional da estrutura: (A) arranjo cristalino de um composto hipotético A_2O_3 , com simetria e periodicidade; (B) estrutura vítrea do mesmo composto, evidenciando ausência de simetria e ordem a longo alcance. O átomo A pode ser exemplificado pelo elemento Boro. Adaptado da Ref. (44).

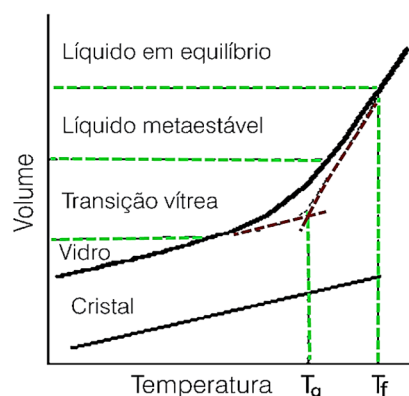


Ambas compartilham a mesma unidade básica, porém, enquanto o cristal exibe uma organização simétrica e periódica de longo alcance, a estrutura vítrea apresenta ausência de periodicidade e variação nos ângulos de ligação [1,16,22,53]. Essa organização estrutural permite classificar os sólidos como cristalinos ou amorfos. Materiais cristalinos possuem uma célula unitária que se repete ordenadamente a longo alcance, formando uma rede simétrica. Já os materiais amorfos, como os vidros, carecem dessa ordem, mas podem apresentar uma organização local e de médio alcance, definida por suas unidades estruturais [1,4,17,51-53]. O método mais comum para produzir vidros é a fusão e moldagem, onde os reagentes são

aquecidos até formar um líquido homogêneo, seguido de um resfriamento rápido para solidificar o material em estado rígido e amorfo [1,50,49,52]. Durante a fabricação, o material pode passar por uma transição líquido/vidro, mantendo-se desordenado, ou por uma transição líquido/cristal, onde se organiza em uma estrutura cristalina. A temperatura de transição vítrea, T_g , é um parâmetro chave que marca o ponto em que o líquido super-resfriado se transforma em vidro [1,3,4,49,51].

A Figura 2 destaca a relação entre volume e temperatura para um vidro e um cristal de mesma composição, ilustrando como a taxa de resfriamento afeta o comportamento estrutural de cada material. O resfriamento rápido reduz o movimento molecular, impedindo a formação de uma rede cristalina e resultando em uma estrutura vítrea. Nesse processo, o volume ou entalpia do material diminui abruptamente, alcançando valores próximos aos de um sólido cristalino. Assim, a taxa de resfriamento é um parâmetro cinético essencial para a formação de vidros [1,5,16,23]. Diferentes taxas de resfriamento resultam em distintas transições vítreas, influenciando a história térmica e as propriedades do vidro. Altas taxas de resfriamento limitam o tempo de rearranjo molecular, elevando a T_g , enquanto taxas mais lentas permitem um maior ajuste estrutural, resultando em um valor de T_g mais baixo [17,49,52,56,57].

Figura 2 - Comportamento do volume específico em função da temperatura para diferentes estados do material, destacando T_g (temperatura de transição vítrea) e T_f (temperatura de fusão). Adaptada da Ref. (44).



Zachariasen propôs critérios essenciais para a formação de vidros, baseados na coordenação e disposição estrutural de átomos. Para que um material seja considerado um vidro, cada átomo de oxigênio deve estar ligado a, no máximo, dois átomos centrais, e a quantidade de átomos de oxigênio ao redor desses centros deve ser reduzida. Além disso, os poliedros de oxigênio devem compartilhar vértices, evitando compartilhamento de arestas ou faces, e pelo menos três vértices de cada poliedro devem estar conectados a outros

[1,2,49,53,55,58,59]. Essas diretrizes são aplicáveis a diversos óxidos, como A_2O_3 , AO_2 e A_2O_5 , dependendo da disposição geométrica dos átomos de oxigênio. Em óxidos como A_2O_3 , os oxigênios formam triângulos ao redor do átomo central, enquanto em AO_2 e A_2O_5 , a estrutura é tipicamente tetraédrica [3,55,59]. Os óxidos podem ser classificados em formadores, intermediários e modificadores de rede vítrea. Formadores de rede, com caráter covalente moderado, conseguem gerar vidros por si mesmos. Intermediários, com menor eletronegatividade, não formam vidros isoladamente, mas substituem formadores parcialmente. Modificadores, com ligações altamente iônicas, não constituem uma rede vítrea, mas alteram sua estrutura [1,45,53].

2.2 Vidros boratos

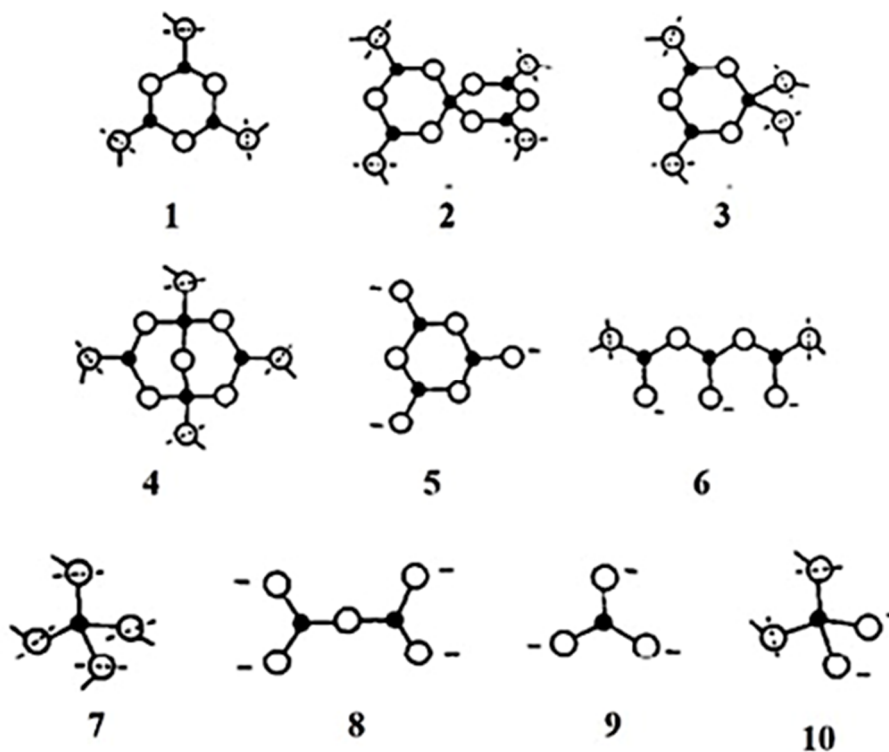
O óxido de boro (B_2O_3) é um formador vítreo essencial, amplamente estudado devido ao seu pequeno tamanho de cátion, natureza trivalente e ponto de fusão relativamente baixo, facilitando a formação de uma estrutura vítrea estável mesmo sob resfriamento lento [1,3,55]. Quando puro, o vidro de B_2O_3 apresenta temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f) de aproximadamente 260 °C e 450 °C, valores significativamente inferiores aos dos vidros silicatos, cujas T_g e T_f alcançam cerca de 1100 °C e 1728 °C, respectivamente, tornando os vidros boratos mais facilmente processáveis [1,11,38,39]. Entretanto, o vidro B_2O_3 puro possui baixa durabilidade química e alta higroscopicidade, limitando suas aplicações práticas. Para aprimorar suas propriedades físico-químicas, adicionam-se óxidos modificadores, que tornam a estrutura vítrea mais complexa, induzindo a formação de tetraedros BO_4 e de oxigênios não ligantes (O^- ou NBOs, do inglês: *non-bridging oxygens*). Essas alterações estruturais contribuem para o aumento da resistência química e da conectividade da rede vítrea [1,11,15,38,39].

A estrutura básica do vidro B_2O_3 é composta por unidades triangulares BO_3 , nas quais cada átomo de boro se liga a três átomos de oxigênio, formando estruturas em anéis de boroxol (B_3O_6) [1,3,11,14,49,56,60]. Com a adição de óxidos modificadores, a rede vítrea inclui também tetraedros BO_4 , onde cada átomo de boro se liga a quatro oxigênios, o que resulta na presença de NBOs, que impactam a conectividade estrutural. Inicialmente, a conversão das unidades BO_3 em BO_4 aumenta a conectividade até um limite de cerca de 33 % de modificadores. Após esse ponto, surgem unidades BO_2O^- , que reduzem a conectividade,

ampliando a abertura da rede vítrea – um fenômeno conhecido como “anomalia do boro” [3,11,14,38,39].

A estrutura vítrea é composta por várias unidades superestruturais, como anéis e cadeias formadas pela interligação de grupos BO_3 e BO_4 . A proporção e a distribuição dessas unidades dependem da quantidade de modificadores. Em vidros boratos de cálcio, por exemplo, altas concentrações de CaO promovem a formação de grupos pentaboratos, ortoboratos e metaboratos, enquanto concentrações menores favorecem estruturas com anéis de boroxol e pequenas quantidades de pentaborato [11,60-63]. A Figura 3 ilustra as superestruturas possíveis em vidros boratos, incluindo anéis de boroxol, triboratos, pentaboratos e ortoboratos, evidenciando a complexidade das unidades formadas conforme a quantidade e o tipo de modificador presente [56,60,63].

Figura 3 - Unidades básicas de possíveis grupos estruturais de boratos: 1. anel boroxol; 2. unidade pentaborato; 3. unidade triborato; 4. unidade diborato; 5. anel metaborato; 6. cadeia metaborato; 7. tetraedro BO_4 ; 8. unidade piroborato; 9. unidade ortoborato; 10. tetraedro boro-oxigênio com dois átomos de oxigênio ligantes e dois oxigênios não-ligantes. Círculos sólidos representam átomos de boro e círculos abertos representam oxigênios. “Ø” indica um átomo de oxigênio ligante e “O-” indica um oxigênio não ligante. Figura adaptada da Ref. [60].



O sistema $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ foi investigado pela primeira vez por Carlson em 1932, com o objetivo de construir o diagrama de fases de equilíbrio. Este diagrama inclui quatro compostos

principais: $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, sendo este último o tetraborato de cálcio (CaB_4O_7), de importância central neste estudo devido às suas propriedades estruturais e térmicas. O CaB_4O_7 apresenta aproximadamente 28 % de CaO e 72 % de B_2O_3 em massa e uma temperatura de fusão em torno de 980 °C [64]. Em vidros boratos de cálcio, a faixa de composição entre 33 e 50 % em mol de CaO permite a formação de uma estrutura vítrea. Contudo, composições superiores a 40 % em mol de CaO tendem a se cristalizar na fase CaB_2O_4 , dificultando a obtenção de um vidro homogêneo [1,65,66]. Estudos demonstram que amostras vítreas com até 40 % em mol de CaO podem ser obtidas se fundidas a 1450 °C, superando a região de separação de fase e formando uma fase líquida única [63]. Para composições com mais de 40 % em mol de CaO, embora a separação de fase líquida não ocorra, a cristalização da fase CaB_2O_4 é inevitável durante o resfriamento normal, o que impede a formação de um vidro homogêneo.

A adição de Li_2O ao sistema $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Li}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$ inibe a separação de fase líquida, permitindo a obtenção de vidros sem cristalização a temperaturas mais baixas, como 1000 °C [1,67]. Já o sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$, composto amplamente estudado devido à sua capacidade de formar várias fases, apresenta cinco compostos principais: $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ [11,56,68]. A adição de Na_2O em vidros boratos multicomponentes evita a separação de fases em intervalos de imiscibilidade, especialmente em condições de resfriamento rápido, demonstrando ser uma alternativa eficaz para estabilizar a estrutura vítrea em sistemas como o sistema ternário avaliado neste estudo, a saber, $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$ [65,69].

2.3 Introdução a condutividade elétrica

Considerando os materiais condutores, a condutividade elétrica, σ , é um dos parâmetros físicos de maior importância, sendo uma característica intrínseca de cada material ou elemento de circuito específico. A condutividade elétrica é entendida como sendo o processo de transporte ou condução de cargas elétricas em um material, definida por:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1)$$

onde $\vec{J}$ é a densidade de corrente por unidade de área e $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado [50,70-74]. O inverso de σ é conhecido como resistividade elétrica, ρ , ou seja, $\rho = 1/\sigma$. No Sistema

Internacional (SI) as unidades para ρ e σ são, respectivamente, ohm·metro ($\Omega \cdot m$) e ohm⁻¹·metro⁻¹ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) ou siemens·metro⁻¹ ($S \cdot m^{-1}$).

Existem várias técnicas que podem ser usadas para a determinação da condutividade elétrica DC (do inglês: *direct current*) ou da condutividade elétrica AC (do inglês: *alternating current*) [3,70,73]. O termo DC, é utilizado quando os mecanismos de transporte de carga ocorrem sob a ação de campo elétrico unidirecional, em que as cargas fluem em um único sentido; já o termo AC, é utilizado quando o campo elétrico é alternado e o movimento dos portadores de cargas elétricas tem seu sentido mudado periodicamente [37,50,70,71]. Note que, em termos de condutividade elétrica, materiais sólidos podem ser classificados em metais e não-metais. Um metal tem uma alta condutividade em corrente contínua, σ_{DC} , sendo fracamente dependente da temperatura; já um não-metal apresenta σ_{DC} muito menor que os metais, no entanto, aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura. De forma geral, pode-se afirmar que tanto a condutividade AC quanto a DC são dependentes das características da amostra, como por exemplo: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grão, entre outras [3,50,70,71,75,76].

2.4 Um breve histórico sobre espectroscopia de impedância

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, *EIS*), ou simplesmente Espectroscopia de Impedância (EI), é uma importante ferramenta para o estudo do comportamento elétrico de materiais, utilizada em centros de pesquisa e desenvolvimento, além de diversos setores da indústria relacionados a fabricação e controle de materiais [72,75-79]. Os fundamentos básicos da EI foram elaborados por Oliver Heaviside em 1872, utilizando-se as transformações de Laplace à resposta transiente de circuitos elétricos e criando os termos impedância, admitância e reatância aplicado no tratamento de circuitos elétricos. Entretanto, no conceito de aplicação a sistemas físicos, a história da EI iniciou-se em 1894, com o trabalho de Walther Nernst, utilizando a teoria da ponte elétrica inventada por Charles Wheatstone para medir as constantes dielétricas de eletrólitos aquosos e de diversos fluídos orgânicos. O método de Wheatstone foi rapidamente adotado por outros pesquisadores para medidas de propriedades dielétricas e da resistência de células galvânicas. Em 1899, Emil Warburg desenvolveu expressões que ligam a resposta de impedância com leis de difusão e introduziu o circuito elétrico análogo a sistemas eletroquímicos relacionados a capacitância e resistência em função da frequência [79,80].

Conhecida também como uma técnica eletroquímica, a EI pode ser utilizada para caracterizar diversas propriedades elétricas de materiais, processo que consiste basicamente em investigar a dinâmica de ligações de cargas nas regiões interfaciais de eletrodos condutores com a carga móvel no volume dos materiais sólidos (semicondutores e dielétricos) ou líquidos (misturas iônicas e eletrólitos fracos) [75,79-83]. A técnica de EI destaca-se também por não ser destrutiva e por permitir a automação dos experimentos com a utilização de equipamentos sofisticados e controlados por computador. Do ponto de vista da teoria dos circuitos elétricos, a impedância é o resultado da ação conjunta de resistências e reatâncias (capacitivas e indutivas), quando o sistema é submetido a uma corrente ou um potencial elétrico variável no tempo. A resposta na impedância envolve informações sobre o sistema analisado, de forma que os parâmetros derivados da técnica de EI apresentam-se de maneira geral em duas categorias: uma com parâmetros pertinentes ao material em si (ou seja, constante dielétrica, mobilidade e concentração dos portadores de cargas), e outra com parâmetros relacionados à interface material/eletrodo (como a capacitância na região interfacial, o coeficiente de difusão e a injeção e o acúmulo de cargas) [3,70,75,79,84,85].

Geralmente, os resultados obtidos por EI são analisados pelo emprego de equações matemáticas envolvendo o conceito de impedância elétrica e/ou outras grandezas relativas como a admitância, módulo elétrico e permissividade dielétrica. A análise considera a aproximação do regime de resposta elétrica linear, devido ao uso experimental de sinais elétricos de baixa amplitude, o que resulta em perturbações pequenas no sistema sob investigação. Os dados experimentais são interpretados por meio de modelos teóricos, podendo ser de ordem microscópica que tendem a correlacionar às propriedades e aos comportamentos observados nos mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou em suas interfaces. Outra maneira prática de analisar a resposta elétrica de um material é aproximá-la da resposta de circuitos elétricos equivalentes (CCE), onde circuitos hipotéticos, constituídos por elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas, são usados para descrever a resposta do sistema em um dado intervalo de frequências [3,65,72,80,84-91].

Apesar da Espectroscopia de Impedância ser muito bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução, esta técnica só começou a ser aplicada em sólidos em 1969, através do estudo pioneiro de Bauerle, tornando-se uma ferramenta analítica importantíssima na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, pois envolve medidas elétricas relativamente simples e os resultados obtidos podem ser frequentemente relacionados com diferentes grandezas físicas [75,92]. 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 em corrente contínua DC não forneceria, pois essa fornece apenas a condutividade global do material, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir [85,88,93,94]. A faixa de frequência disponível pela instrumentação de EI geralmente se estende de 10^{-4} Hz até 10^7 Hz, o que torna possível a separação de diversos mecanismos de condução e polarização em virtude da utilização de medidas de permissividade/condutividade em corrente alternada AC, resultando na construção de um espectro de impedância [37,72,85,94-96]. A escolha entre as análises em termos da permissividade ou da condutividade depende muito das características predominantes do material a ser estudado. A descrição dielétrica é mais usual para materiais isolantes, visando o aproveitamento das características capacitivas dos mesmos. Já a descrição semicondutora dá ênfase à condutividade elétrica dos materiais. Vale ressaltar, no entanto, que as duas descrições são formalmente relacionadas e podem ser estendidas a qualquer material, fornecendo interpretações equivalentes quando consideradas as relações constitutivas apropriadas [70,74,94].

2.5 Espectroscopia de impedância

A técnica de Espectroscopia de Impedância é utilizada para a avaliação das propriedades elétricas em corrente alternada. Nessa técnica a resposta elétrica de um material pode ser obtida através da aplicação de um potencial elétrico alternado e medição da corrente elétrica alternada resultante, tornando a formulação em termos da impedância elétrica, $Z^*(\omega)$, a mais simples e efetiva, onde ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Do ponto de vista experimental, uma voltagem elétrica alternada, $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$, é aplicada sobre o material a ser analisado e o material responde a esse impulso com uma corrente elétrica do tipo $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Para obter-se uma resposta linear entre a tensão aplicada e a corrente medida, são aplicados pequenos valores de amplitude V_0 , e a impedância elétrica pode ser considerada uma generalização da relação $R = V/I$ (a qual, se o valor de R é constante, é chamada de *Lei de Ohm*), podendo ser escrita como [72,80,82,93-97]:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)]} = |Z^*| \exp(i\varphi) \quad (2)$$

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

$$Z^* = Re[Z^*] + iIm[Z^*] = Z' + iZ'' \quad (3)$$

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

$$Re[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \varphi \quad (4)$$

$$Im[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \varphi \quad (5)$$

Com o ângulo de fase dado por:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (6)$$

E o módulo de impedância por:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (7)$$

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

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' \quad (8)$$

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 condutância e a susceptância podem ser expressas respectivamente como:

$$\sigma'(\omega) = \frac{d}{A} Y' = L \left(\frac{Z'}{|Z^*|^2} \right) \quad (9)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{d}{A} Y'' = L \left(\frac{Z''}{|Z^*|^2} \right) \quad (10)$$

onde $L = \frac{d}{A}$, refere-se ao fator geométrico relacionado a espessura d e a área A da amostra sob análise. O módulo elétrico, M^* , está relacionado com a impedância da seguinte forma:

$$M^* = 1/\kappa^* = i\omega C_0 Z^* = i\omega C_0 (Z' - iZ'') = M' + iM'' \quad (11)$$

$$M' = \omega C_0 Z'' \quad (12)$$

$$M'' = \omega C_0 Z' \quad (13)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida vazia ou no vácuo, e definida como $C_0 \equiv \epsilon_0/L$, onde $\epsilon_0 = 8,854 \text{ pF/m}$ é a permissividade absoluta do vácuo. Deste modo é possível relacionar a constante dielétrica, κ^* , com o inverso do módulo elétrico complexo da seguinte maneira:

$$\kappa^* = \epsilon^*/\epsilon_0 = 1/i\omega C_0 Z^* = \frac{1}{\omega C_0} \left[\frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] = \kappa' - i\kappa'' \quad (14)$$

2.6 Análises dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes

A Espectroscopia de Impedância possibilita a análise dos dados experimentais obtidos através de circuitos equivalentes; pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores (R), capacitores (C) e, em alguns casos, indutores (L), que durante a associação entre as impedâncias, reproduzem o comportamento elétrico do sistema em estudo. O entendimento dos processos de condução e a polarização ocorridos durante a aplicação do campo elétrico em um certo sistema equivalente é facilitado, assim, os resultados da amostra real avaliada podem ser analisados sem a necessidade de se conhecer exatamente as leis que governam os processos envolvidos (polarização, reações químicas, etc.) [72,80,85,97-100].

Considerando a representação conhecida como diagrama de Nyquist, podemos observar que parte real da impedância Z' são plotadas sobre o eixo X e a parte imaginária da impedância, Z'' , no eixo Y. Para o caso de um resistor, que apresenta resposta linear à aplicação de um campo, e sua impedância não está condicionada à frequência, tem-se:

$$Z_R = R \quad (15)$$

Assim a impedância é identificada com uma resistência ôhmica, e representada no ponto no eixo real. Já para um capacitor a impedância é representada por:

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \quad (16)$$

Neste caso a impedância varia com o inverso da frequência, e no gráfico de Nyquist os valores são apresentados no eixo imaginário, com ângulo de fase $\varphi = 90^\circ$.

O arranjo mais simples dos dois componentes básicos, R e C, de um circuito são os arranjos R - C (resistor e capacitor em série) ou $R\parallel C$ (resistor e capacitor em paralelo). No caso de um circuito em série a relação para a impedância total do sistema é a soma das impedâncias de cada elemento:

$$Z(\omega) = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_N \quad (17)$$

E para o circuito R - C em série a impedância total é dada por:

$$Z_{R-c} = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (18)$$

A impedância do circuito $R\parallel C$ paralelo, $Z_{R\parallel C}^*$, pode ser calculada analisando a corrente total que passa pelo mesmo [72,80,95,97,101-103]. De forma simplificada, para o circuito paralelo podemos considerar que a admitância total é a soma da admitância de cada elemento, conforme apresentada:

$$Y(\omega) = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_N \quad (19)$$

Desta deste modo, um circuito em paralelo $R\parallel C$, a admitância pode ser escrita:

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (20)$$

ou seja,

$$Z_{R\parallel C}^*(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R}{[1+(\omega\tau_p)^2]} - i \frac{R\omega\tau_p}{[1+(\omega\tau_p)^2]} = Z' - iZ'' \quad (21)$$

onde o parâmetro $\tau_p = RC$ é a constante de tempo do circuito ou tempo de relaxação. Note que é possível reescrever a Equação (21) representando $Z_{R\parallel C}^*$ em função de Z' e Z'' :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (22)$$

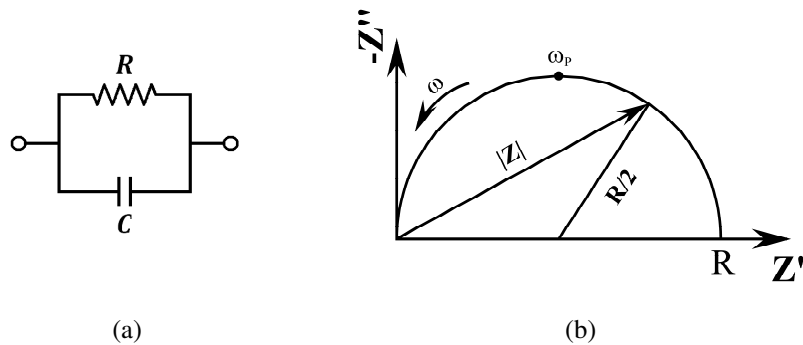
que é uma equação de circunferência com raio $R/2$ e centro em $(Z', Z'') \equiv (R/2, 0)$. Desse modo, a Figura 4 ilustra a representação do circuito $R\|C$ no plano complexo e fornece o arco semicircular do cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica R . Nesse semicírculo, cada ponto corresponde à impedância em um valor determinado de frequência, sendo que no ponto de máximo tem-se que $Z'(\omega_p) = Z''(\omega_p) = R/2$, condição que relacionada com à Equação (21) permite a seguinte relação:

$$\omega_p \tau_p = 2\pi f_p \tau_p = 1 \quad (23)$$

onde ω_p , f_p e τ_p são, respectivamente, a frequência angular, a frequência linear e o tempo de relaxação. Com a determinação de R e da frequência de relaxação (ou de máximo) é possível calcular a capacitância, C , do circuito como:

$$C = 1/2\pi f_p R \quad (24)$$

Figura 4 - (a) Circuito $R\|C$ paralelo e (b) Plano complexo da resposta de impedância do circuito $R\|C$. Figura obtida da Ref. [37].



2.7 Sistemas não ideais de espectroscopia de impedância

Originalmente, foi proposto por Debye [72,80,83,104] um modelo para dispersão dielétrica em líquidos polares (ou levemente polares), representada por um circuito R - C em série [72,80,85,104,105]. Poucos materiais sólidos obedecem ao mesmo sistema-modelo de forma exata, sendo a exceção os materiais monocristalinos. Geralmente o arco da impedância sofre um deslocamento, devido a uma desordem estrutural do sistema. A Figura 5 representa

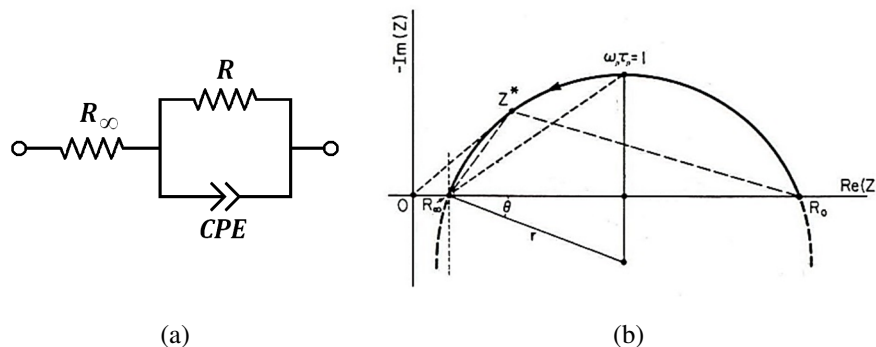
essa descentralização do semicírculo em relação ao eixo das abscissas. A descentralização de um arco obtido no plano complexo pode ser representada por um circuito equivalente através de elementos de circuito “distribuídos”. A interpretação física desses elementos é bastante difícil, contudo, são essenciais no entendimento e interpretação da maioria dos espectros de impedância, podendo haver dois tipos de distribuição dos elementos em um circuito [72,80,85,104,105]. O primeiro está relacionado com processos não localizados, tais como difusão, que pode ocorrer em um material completamente homogêneo, e cujas propriedades físicas, tais como a mobilidade das cargas e a susceptibilidade dielétrica, são as mesmas em qualquer região do material. O segundo tipo é representado pelo elemento distribuído de fase constante, *CPE* (do Inglês: *Constant Phase Element*), e está relacionado as propriedades microscópicas do material que são “distribuídas”, podendo estar relacionado à existência de uma distribuição dos tempos de relaxação. Deste modo um efeito mediano da propriedade de um todo é experimentalmente mensurável e expresso matematicamente pela resposta da associação em paralelo de um resistor e um elemento *CPE* pela seguinte expressão [72,80,85,104,105]:

$$Z_{R\parallel CPE}^*(\omega) = \frac{R}{1+(i\omega\tau_p)^\alpha} \quad (25)$$

onde $0 \leq \alpha \leq 1$, sendo referido como expoente de dispersão ou fracionário de Macdonald, associado à heterogeneidade estrutural e à dispersão dos tempos de relaxação, bem como à descentralização do semicírculo θ , em radianos, da seguinte forma:

$$\theta = (1 - \alpha) \pi / 2 \quad (26)$$

Figura 5 - (a) Circuito $R\parallel CPE$ paralelo e (b) Resposta de impedância no plano complexo de um arco circular descentralizado. Figura adaptada da Ref. [37].



2.8 Fundamentação para análise da condutividade elétrica

Na Seção 2.3, foi discutido o princípio da condutividade elétrica, entendida como um processo de transporte ou condução de cargas elétricas, relacionado às características intrínsecas de cada material ou componente específico do circuito. A condutividade elétrica pode ser definida pela Equação (1), onde a densidade de corrente $\vec{J}$ por unidade de área é o produto da condutividade σ pelo campo elétrico aplicado $\vec{E}$. Dessa forma, o comportamento das cargas é influenciado pelo campo elétrico, que pode ser contínuo DC ou alternado AC. No caso do campo elétrico AC, ele pode ser ou não balanceado, no entanto, neste trabalho focaremos somente em campos balanceados (harmonicamente equilibrados).

Observa-se que materiais sólidos não metálicos, como os sólidos vítreos, apresentam uma condutividade DC, σ_{DC} , relativamente menor do que a dos metais, mas que aumenta significativamente com a elevação da temperatura. Em termos gerais, tanto a condutividade AC quanto a DC dependem das propriedades químicas e microestruturais da amostra; por isso, espera-se que diferentes tipos de materiais, como isolantes, condutores ou mistos, apresentem comportamentos elétricos distintos. Assim, quando o componente condutivo é significativamente maior que o de polarização, o comportamento resistivo predomina, enquanto, em materiais com maior contribuição capacitiva, a resposta dielétrica se torna dominante. Um campo elétrico aplicado a um sólido pode resultar em efeitos de polarização, que podem ser do tipo eletrônica, iônica, por reorientação de defeitos dipolares, ou ainda pela condução, que envolve a movimentação orientada de portadores de carga, como íons intersticiais, lacunas, etc. [3,50,71,106].

Retomando as definições das Equações (9) a (14), que estabelecem correlações entre o módulo elétrico, M^* , a admitância, Y^* , a impedância Z^* , a condutividade, σ^* , e a permissividade, ε^* , é importante notar que, para discutir de forma eficaz a condutividade de um material sólido polarizado, é necessário, antes de tudo, compreender a permissividade, $\varepsilon^*(\omega)$, e a susceptibilidade complexa, $\chi^*(\omega)$. Essas grandezas são fundamentais para descrever como o material responde a um campo elétrico aplicado, tanto em termos de polarização (associada ao armazenamento de energia), quanto de dissipação (associada à perda de energia). A parte real $\chi'(\omega)$ está em fase com o campo elétrico, refletindo a polarização específica do material sem incluir a resposta do vácuo. A constante dielétrica real, κ' , que depende da susceptibilidade real, incorpora tanto essa polarização adicional quanto a resposta básica do vácuo. Por outro lado, a parte imaginária $\chi''(\omega)$ está fora de fase com o campo e é conhecida como

perda dielétrica. A tangente de perda, $\tan\delta$, integra esses conceitos ao fornecer uma medida da eficiência de dissipação de energia em um material, sendo importante para avaliar diversas aplicações técnicas. Abaixo é apresentada a correlação entre a permissividade, a susceptibilidade complexa e a tangente de perda [3,70,80,104]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0\{1 + [\chi'(\omega) + i\chi''(\omega)]\} \quad (27)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0\kappa'(\omega) = \varepsilon_0[1 + \chi'(\omega)] \quad (28)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0\kappa''(\omega) = \varepsilon_0\chi''(\omega) \quad (29)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\chi''}{\chi'} = \frac{M''}{M'} \quad (30)$$

onde $\kappa^* = \varepsilon_r^* = \varepsilon^*/\varepsilon_0 = \frac{C^*}{\varepsilon_0} \left(\frac{d}{A}\right) = \frac{1}{i\omega\varepsilon_0 Z^*} \left(\frac{d}{A}\right)$, representa a constante dielétrica ou permissividade relativa. No termo $[1 + \chi'(\omega)]$, o valor unitário, “1”, representa a resposta padrão do vácuo, enquanto $i\chi''(\omega)$ indica a contribuição adicional do material, que surge em resposta ao campo elétrico aplicado.

A condutividade elétrica em corrente alternada AC pode ser expressa em termos da permissividade dielétrica complexa, ressaltando a interdependência entre a condutividade e a susceptibilidade dielétrica na resposta elétrica de materiais condutores sob diferentes regimes de frequência. Considerando um campo elétrico oscilante harmonicamente em um circuito paralelo, e assumindo que o eletrólito seja um “sólido ideal”, as propriedades da condutância, $Y'_{\parallel}$, e da capacitância, $C_{\parallel}$, se comportam de forma independente da frequência. Um comportamento típico dos materiais ideais é observado no diagrama de Nyquist, que se apresenta no formato de uma semicircunferência perfeita. Essa semicircunferência indica que o material segue um comportamento de relaxação de Debye puro, onde um único tempo de relaxação domina o comportamento do material [3,70,80,104].

Assim, segundo a teoria de Debye, o parâmetro τ_p é o tempo de relaxação característico do material, definindo o tempo necessário para que a polarização se ajuste a uma mudança no campo elétrico aplicado. Esse comportamento de relaxação dielétrica dos materiais é descrito pela Equação (23). Em termos de um circuito equivalente, a condição $\omega\tau_p = 1$ representa o ponto em que a reatância capacitiva, $X_c = 1/\omega C$, se iguala à resistência, R . Em termos de

Nyquist, esse ponto é onde o semiarco atinge o ponto médio, representando a frequência característica de relaxação. Portanto, essa condição é um conceito central na teoria de Debye e na análise de relaxação dielétrica, determinando a transição chave entre os comportamentos resistivo e capacitivo de um material, onde são bem definidas e previsíveis [3,70,80,104,107,108].

Dessa forma, em baixas frequências, $\omega\tau_p \ll 1$, o material tem tempo suficiente para polarizar-se completamente, resultando em uma permissividade real, ε' , próxima à permissividade estática, ε_s , e uma parte imaginária, ε'' , pequena, com comportamento dominado por componentes resistivos. Já em altas frequências, $\omega\tau_p \gg 1$, o material não consegue acompanhar rapidamente as mudanças no campo aplicado, levando a uma diminuição da permissividade real em direção à permissividade de alta frequência, ε_∞ , e a um aumento inicial, seguido de uma diminuição, da parte imaginária, ε'' , com comportamento dominado por componentes capacitivos. Com o tempo de relaxação único compreende-se que não há desvios ou dispersões adicionais significativas, sugerindo que o material pode ser modelado equivalentemente por um circuito simples, composto por uma resistência, $R_\parallel$, em paralelo com uma capacitância, $C_\parallel$. Essas relações de dispersão de Debye permitem encontrar a permissividade complexa, que pode ser expressa pela equação [70,104,108]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_p} \quad (31)$$

onde ε_s é a permissividade estática em $\omega = 0$ e ε_∞ é a permissividade quando $\omega \rightarrow \infty$.

Contudo, essa idealização muitas vezes não é observada em materiais reais. Em muitos casos, materiais reais apresentam uma dispersão nos tempos de relaxação, resultando em um alargamento e distorção da semicircunferência no diagrama de Nyquist, indicando a presença de múltiplos processos de relaxação ocorrendo simultaneamente, cada um com um tempo característico diferente. Dessa forma, em condições não ideais, o comportamento do material não pode ser descrito perfeitamente por um modelo de Debye puro, sendo necessário o uso de modelos que incorporem múltiplos ajustes das contribuições, como os modelos de Cole-Cole ou Cole-Davidson. Esses modelos avançados são essenciais para descrever a complexidade dos materiais reais, onde a estrutura interna, defeitos, e interações entre os componentes geram uma variedade de mecanismos de relaxação. Isso implica que o circuito equivalente para um material real deve ser mais complexo, incluindo elementos como resistências distribuídas, capacitâncias não ideais e o elemento de fase constante (*CPE*, descrito na seção 2.7), que modela a dispersão

dos tempos de relaxação. Embora o comportamento de Debye puro e a semicircunferência perfeita no diagrama de Nyquist sejam ideais e úteis para a compreensão, materiais reais tendem a não apresentar este comportamento. A transição para modelos mais complexos torna-se necessária para capturar as nuances e complexidades presentes nos sistemas materiais reais, refletindo a diversidade dos processos de relaxação [109].

Com relação à parte real da constante dielétrica, $\kappa' = C_{\parallel}/C_0$, em materiais ideais, ela permanece estável ao longo das frequências, indicando uma estrutura dielétrica uniforme e estável, mantendo a capacidade de armazenamento de energia elétrica ao longo da variação de frequência [45,50,70,104]. Ainda nesse cenário ideal, a parte imaginária da admitância, $Y'' = \omega C_{\parallel}$, cresce linearmente com o aumento da frequência, refletindo o comportamento capacitivo ideal, sem dispersões ou interferências [45,50,70,75,104].

Analisando ainda em termos do sistema ideal da impedância complexa, podemos verificar que, em baixas frequências, o comportamento é dominado pela resistência, o que se reflete na dominância da parte real da impedância, Z' . Em contrapartida, em altas frequências, a capacitância caracteriza a parte imaginária da impedância, Z'' , que então prevalece. Nesse contexto, podemos verificar que as relações de dispersão de Debye permitem correlacionar a condutividade complexa e a permissividade complexa, as quais podem ser expressas da seguinte maneira [3,70,104,110,111]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (32)$$

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (33)$$

onde

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_s - \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (34)$$

Considerando os materiais reais, os efeitos decorrentes de defeitos estruturais, heterogeneidades microestruturais e variações nos mecanismos de condução e polarização podem influenciar significativamente a resposta de impedância, resultando em comportamentos complexos que podem se desviar das idealizações teóricas. No diagrama de Nyquist, a resposta elétrica pode apresentar desvios da semicircunferência ideal, como distorções, aplanamentos, alongamentos ou múltiplas semicircunferências, sugerindo a presença de diferentes tempos de

relaxação, heterogeneidades estruturais, ou múltiplos mecanismos de dispersão. A parte real da permissividade dielétrica, ε' , pode variar com a frequência e a temperatura, devido à ativação ou supressão de diversos mecanismos de polarização em diferentes faixas, influenciados pela estrutura do material, pelos efeitos de condução elétrica ou pelas interfaces com o eletrodo [104,105,108,112,113].

Em um material dielétrico sólido real, a parte imaginária da admitância, Y'' , frequentemente não segue uma relação linear com a frequência, evidenciando uma variedade de comportamentos devido à presença de múltiplos processos capacitivos, resistivos ou indutivos, além de efeitos de dispersão e defeitos estruturais. As transições entre os regimes resistivos, Z' , e capacitivos, Z'' , são menos definidas em materiais reais, sugerindo uma mistura de respostas que reflete a complexidade do comportamento dielétrico. Além disso, os picos em Z'' podem ser mais largos, menos pronunciados ou deslocados, tornando difícil identificar com precisão a condição $\omega\tau_p = 1$. Isso indica a coexistência de múltiplos processos de relaxação e condução, cada um com frequências características distintas, complicando a modelagem desses materiais.

Diversos modelos foram introduzidos ao longo das décadas para explicar os espectros de materiais, onde as distorções em relação ao Modelo de Debye são normalmente associadas a uma distribuição nos tempos de relaxação. Com o intuito de ajustar os espectros experimentais relacionados ao estudo da permissividade e condutividade elétrica, vários pesquisadores ao longo das décadas propuseram funções matemáticas, acrescentando parâmetros e variáveis. Entre elas, de forma reduzida, destacam-se as de Cole-Cole (1941), Davidson-Cole (1951), Havriliak-Negami (1966), Jonscher (1977) e Dyre (1988) [76,114-119]. Com o objetivo de generalizar a equação de permissividade dielétrica, Havriliak e Negami (1966) propuseram, de forma empírica, a seguinte definição [37,100,104]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_p)^{(1-\alpha)}]^{1-\beta}} \quad (35)$$

Para os fatores ideais o $\alpha = 0$ e $\beta = 0$, estão diretamente relacionados à descentralização do semicírculo em relação ao eixo real e à amplitude da distribuição dos tempos de relaxação. Esses dois parâmetros não possuem um modelo físico microscópico concreto do qual seus valores possam ser definidos de forma precisa; portanto, relatar valores específicos para eles não esclarece nada sobre o sistema [99,104,116,120,121]. Apesar da notável universalidade nas respostas, que permite a aplicação a uma ampla variedade de

sistemas, essa abordagem é incompatível com a multiplicidade de interpretações detalhadas atualmente aceitas.

Pollak e Geballe (1961) foram os primeiros a observar o comportamento universal na dependência da frequência do campo aplicado, descrevendo-o com uma certa referência à Equação (33) [122]. Desde então, essas leis de potência, representadas por linhas retas em gráficos log-log, têm sido amplamente utilizadas [76,99,118,123,124]. É importante considerar que a análise da condutividade AC é crucial para compreender o mecanismo de condução em materiais [104,123,125]. Nesse contexto, sob a ação de um campo elétrico alternado, os fenômenos de condutividade iônica, como observados em sistemas com comportamento universal, sugerem a presença de interações correlacionadas entre os portadores de carga, como o caso dos materiais vítreos. Esses sistemas são amplamente estudados utilizando a Lei de Potência de Jonscher, frequentemente denominada universal [76,125-128], que pode ser representada pelas seguintes equações:

i) Para frequências altas, $\omega > \omega_p$:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1}, \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (36)$$

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^{n-1}, \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (37)$$

onde a parte imaginária da permissividade dielétrica, $\varepsilon''(\omega)$, está ligada às perdas de energia no material, resultantes da dissipação interna ao tentar seguir um campo elétrico alternado; ω^{n-1} indica para ε'' que, em frequências altas, a perda dielétrica aumenta com a frequência, mas de forma sublinear; $\sigma'(\omega)$ é a parte real da condutividade AC, que está associada à condução elétrica real no material, ou seja, à dissipação de energia como calor.

Assim, em altas frequências, a condutividade real, σ' , segue uma relação sublinear com a frequência, indicando que a condutividade aumenta com a frequência, mas não de forma linear. Isso reflete um comportamento dispersivo típico em materiais desordenados ou vítreos.

ii) Para frequências baixas, $\omega < \omega_p$:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^m, \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (38)$$

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^m, \quad 0 \leq m \leq 1 \quad (39)$$

onde a parte imaginária da permissividade dielétrica, $\varepsilon''(\omega)$, está associada às perdas dielétricas no material; ω^m (em baixas frequências), indica que a perda dielétrica, ε'' , mostra uma relação quase linear ou sublinear com a frequência. O expoente m indica a taxa de aumento das perdas, ou seja, m próximo de 1 sugere uma resposta quase linear, enquanto valores menores indicam uma resposta mais suavizada; $\sigma'(\omega)$, é a parte real da condutividade AC, relacionada à condução de corrente no material.

Desta forma, em baixas frequências, a condutividade real, σ' , também segue uma dependência quase linear ou sublinear com a frequência. Isso indica que a condutividade aumenta com a frequência, mas com uma resposta mais suave em comparação com a relação nas frequências altas.

Segundo a Lei de Jonscher, a condutividade total de um material pode ser expressa como a soma de uma componente DC (condutividade independente da frequência) e uma componente AC que depende da frequência. A parte real da condutividade AC total é dada pela equação [76,125,129,130]:

$$\sigma'_{AC\ total} = \sigma_{DC} + \sigma'_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^S \quad (40)$$

onde $\sigma'_{AC\ total}$ é a condutividade total AC, σ_{DC} é a condutividade DC, A é uma constante que tem uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura, ω é a frequência angular, e S é o expoente da lei de potência, que depende do material e das condições experimentais.

A condutividade AC e a permissividade dielétrica apresentam comportamentos distintos em diferentes regiões de frequência, sendo altamente sensíveis à frequência aplicada. Essas propriedades podem ser segmentadas em várias faixas de frequência, cada uma dominada por diferentes mecanismos físicos que governam a condução e a relaxação, resultando em comportamentos característicos específicos [104,110,118,123,131,132]. Neste caso, a condutividade AC total pode ser expressa pela equação:

$$\sigma'_{AC\ total} = \sigma_{DC} + A_1\omega^{S1} + A_2\omega^{S2} + A_3\omega^{S3} \quad (41)$$

Na região de baixa frequência, ω^{S1} , a condutividade pode ser dominada pela contribuição DC, σ_{DC} , onde $S1$ é próximo de 0. A região de média frequência, ω^{S2} , reflete uma dispersão moderada, onde $0 < S2 < 1$, e a condutividade começa a aumentar com a frequência. Na região de alta frequência, ω^{S3} , a condutividade pode seguir uma relação quase linear com a

frequência $S3 \approx 1$, refletindo a resposta ideal do material. Em baixas frequências, a condutividade AC é normalmente dominada por processos de relaxação, resultando em alta permissividade dielétrica e sendo dependente tanto da frequência quanto da temperatura, $A_1\omega^{S1}$. Com o aumento da frequência, a condutividade AC começa a superar a componente DC, sendo modelada pela Lei de Jonscher, que combina uma componente DC constante com uma AC dependente da frequência. Nas regiões de frequência mais alta e máxima, as condutividades AC, $A_2\omega^{S2}$ e $A_3\omega^{S3}$, continuam a depender de ambos os fatores. Em frequências ainda mais altas, o material exibe um comportamento predominantemente capacitivo, com permissividade constante e perdas dielétricas reduzidas, devido à incapacidade dos portadores de carga de acompanhar as rápidas oscilações do campo aplicado. Os expoentes de frequência ($S1$, $S2$, $S3$) variam com a temperatura: $S1$ não apresenta variação sistemática, $S2$ diminui com o aumento da temperatura, e $S3$ aumenta com a temperatura [104,110,118,123,131,132].

Ao longo dos anos, contribuições de diversos autores formaram a base das teorias mais modernas sobre dielétricos e materiais condutivos, demonstrando que a equação clássica de Debye pode ser ajustada para incluir o efeito da condutividade DC e da resposta dielétrica de materiais condutivos ou com dispersão AC em função da frequência. O modelo original de Debye foi desenvolvido para descrever a relaxação de dipolos em sistemas isolantes, onde a resposta dielétrica é dominada pela reorientação de dipolos moleculares em resposta a um campo elétrico alternado. No entanto, quando portadores de carga móveis estão presentes, é preciso considerar o deslocamento dessas cargas. Assim, no comportamento clássico de Debye, observa-se um pico de perda dielétrica, $\tan\delta$, em função da frequência, que ocorre quando os dipolos não conseguem acompanhar o campo aplicado em frequências mais altas, e uma permissividade dielétrica que decai suavemente à medida que a frequência aumenta, passando de um valor estático, ϵ_s , para um valor em frequências altas, ϵ_∞ [80,104,116].

No entanto, quando um material possui componentes condutivos, como sólidos iônicos ou semicondutores, existem portadores de carga livres, como íons móveis (Na^+ , Ca^{2+} ou Li^+), vacâncias (falhas na rede cristalina que facilitam o movimento de íons) ou elétrons e lacunas em semicondutores, se um campo elétrico é aplicado, esses portadores de carga no material são mobilizados, contribuindo tanto para a condutividade DC quanto para a resposta dielétrica [45,39,100,133,134]. O comportamento desses portadores depende de sua localização dentro da estrutura amorfa ou cristalina. O grau de mobilidade desses portadores, ou seja, o quão livres ou restritos estão para se movimentar, determina a condutividade do material: quanto mais localizados, menor será a condutividade [45,94,134]. Em frequências mais altas, esses

portadores podem não acompanhar rapidamente as mudanças no campo elétrico, resultando em uma dispersão da resposta dielétrica [45,133,134]. Devido ao deslocamento dos portadores de carga, surge um termo adicional nas equações modelo de Havriliak e Negami, que descrevem a permissividade dielétrica complexa, $\varepsilon^*(\omega)$, implicando em uma modificação que pode ser representada pela seguinte expressão [94,99]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_P)^{1-\alpha}]^{1-\beta}} - i \left[\frac{\sigma_c(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \right]^N \quad (42)$$

Para o termo adicional, $-i \left[\frac{\sigma_c(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \right]^N$, o qual está relacionado às perdas dissipativas no material, e que são originadas da condutividade dependente da frequência, $\sigma_c(\omega)$, temos que:

$\sigma_c(\omega)$: Condutividade dependente da frequência. Em baixas frequências, é dominada pela condutividade DC, representando o fluxo de cargas livres sem perdas capacitivas. Em altas frequências, inclui contribuições de uma condutividade complexa, combinando a parte real (dissipação de energia) e a parte imaginária (polarização e relaxação). Conforme a frequência aumenta, a condutividade torna-se mais complexa, com maior influência da condutividade AC ou condutividade efetiva, refletindo a interação entre o campo elétrico oscilante e os portadores de carga ou dipolos.

$\frac{1}{\omega}$: Esse fator implica que, conforme a frequência aumenta, a influência da condutividade DC diminui, e o comportamento do material passa a ser dominado por efeitos capacitivos, como a polarização dielétrica e a relaxação dipolar. Em frequências muito altas, a resposta do material é regida principalmente por processos de relaxação e dispersão, tornando a condutividade DC menos significativa.

ε_0 : Permissividade do vácuo, usada para normalizar o termo de condutividade de forma que as unidades do sistema fiquem consistentes e o termo tenha a dimensionalidade correta em relação à permissividade do material.

N : define como a condutividade varia com a frequência. Quando $N = 1$, o comportamento é linear, típico de materiais condutivos. Já para $N \neq 1$, há uma relação não linear, indicando a presença de mecanismos complexos de perda e condução, refletindo a combinação de condução DC e perdas capacitivas ou resistivas.

Ainda no contexto de avaliar a condutividade AC do material, o modelo de Almond-West, apresentado em 1984, oferece uma extensão da lei de potência universal de Jonscher, com foco em materiais desordenados como vidros e cerâmicas, onde o salto (*hopping*) de íons ou elétrons desempenha um papel fundamental na condutividade. Esse modelo descreve com precisão a transição entre a condutividade DC em baixas frequências e a AC em altas, capturando a complexidade dos portadores de carga em sistemas desordenados. Sua aplicação é especialmente relevante em cerâmicas, onde defeitos e fronteiras de grãos geram condições semelhantes às de vidros. Além disso, o expoente n no modelo está diretamente vinculado à taxa de *hopping* e à desordem, permitindo uma análise detalhada da condutividade em função da frequência e temperatura. Com isso, o modelo de Almond-West complementa a base sólida de Jonscher, oferecendo uma visão aprofundada dos mecanismos de condução em materiais iônicos e desordenados [104,131,132,135].

Para entender o método de Almond-West, é importante começarmos pelos princípios estabelecidos por Jonscher, especialmente pela Equação (40), que descreve a condutividade total em materiais iônicos. Nessa abordagem, a condutividade total é modelada diretamente com base na relação entre a condutividade DC e a resposta dielétrica do material sob um campo AC. A equação expressa a transição entre os regimes de baixa frequência, dominados pela condutividade DC, e alta frequência, onde a condutividade AC prevalece. Essa transição ocorre quando a frequência angular, ω , se aproxima da frequência característica ω_p , associada ao tempo de relaxação, τ_p , dos portadores de carga, permitindo uma análise detalhada da resposta do material a diferentes frequências [104,131,132,135].

Deste modo Jonscher propôs que, em condutores iônicos com o mecanismo de *hopping* de íons, a perda dielétrica, $\chi''(\omega)$, pode ser expressa de forma universal pela equação [76,104,126,132]:

$$\chi''(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_1-1} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_2-1} \quad (43)$$

onde ω_p é uma frequência característica associada à taxa de *hopping* dos íons no material e $\chi''(\omega)$ está diretamente relacionada à condutividade do material. Em condutores iônicos, a condutividade AC e a perda dielétrica estão conectadas pela equação:

$$\chi''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (44)$$

Essa relação permite derivar uma expressão para a condutividade AC a partir da Equação de Jonscher, resultando na forma geral:

$$\sigma(\omega) = K\omega_p + K\omega_p^{1-n} \cdot \omega^n \quad (45)$$

Na Equação (45), K é uma constante de proporcionalidade que depende das características do material, e a frequência ω_p está relacionada à taxa de *hopping* dos íons. O expoente n varia conforme o grau de desordem e o mecanismo de condução presente no material, refletindo a complexidade da resposta condutiva em diferentes frequências. Se ω_p for identificado com a taxa de *hopping* de íons e assumirmos que está termicamente ativado com uma energia de ativação aparente, E_a , a Equação (45) pode assim ser reescrita como [131,132]:

$$\sigma(\omega) = K\omega_p \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) + K\omega_p^{1-n} \exp\left[\frac{-(1-n)E_a}{k_B T}\right] \cdot \omega^n \quad (46)$$

Portanto, essa equação revela que o coeficiente A da Equação (40) depende diretamente da temperatura, com uma energia de ativação $-(1-n)E_a$. Isso implica que a condutividade AC é termicamente ativada e tem uma magnitude que está relacionada à condutividade DC através da dependência mútua entre os regimes de baixa e alta frequência, conforme descrito pela equação:

$$A = \frac{\sigma_{DC}}{\omega_p^n} \quad (47)$$

em que ω_p é a frequência tentativa efetiva, que inclui um termo de entropia:

$$\omega_p = \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \omega_0 \quad (48)$$

onde ΔS é a entropia de ativação, ω_0 é a frequência vibracional da rede e k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 8,314462618 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Os parâmetros da Equação (46), incluída a constante de proporcionalidade K , podem ser obtidos a partir da expressão para a condutividade DC [132,133]:

$$\sigma_{DC} = K\omega_p = \left[\frac{Ne^2 a^2}{k_B T}\right] \gamma c(1-c)\omega_p \quad (49)$$

onde σ_{DC} é a condutividade no limite de baixa frequência (DC); $K\omega_p$ é uma constante que envolve a frequência característica ω_p ; N é o número de portadores de carga; e é a carga do elétron; a é o comprimento de correlação (distância média de salto dos íons); γ é um fator relacionado à dinâmica dos portadores de carga; e c é a concentração dos portadores de carga.

Partindo da Equação (45), as taxas de *hopping* dos íons podem ser determinadas pela equação geral da condutividade no modelo de Almond-West, descrita por [131,132]:

$$\sigma(\omega) = K\omega_p \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right] \quad (50)$$

Agora, a taxa de *hopping* pode ser encontrada pela inspeção dos dados de condutividade AC, uma vez que $\omega_p = \omega$ quando:

$$\sigma(\omega) = 2\sigma_{DC} \quad (51)$$

A frequência de taxa de *hopping*, ω_p , e a frequência de taxa de *hopping*, ω_h (ou W_h), são frequentemente correlacionadas em materiais iônicos, ambas associadas ao mecanismo de *hopping* de íons. ω_p é uma frequência característica relacionada ao tempo de relaxação dos portadores de carga, enquanto ω_h refere-se diretamente à taxa de *hopping* dos íons entre os sítios do material. Em muitos modelos de condutividade AC, essas frequências são consideradas equivalentes, pois descrevem fenômenos relacionados à movimentação de íons. No entanto, dependendo do modelo específico, podem surgir diferenças sutis entre elas, refletindo nuances no comportamento de condução iônica.

No caso dos vidros, por se tratar de materiais que passam por transição vítrea, a temperatura desempenha um papel fundamental nas propriedades dielétricas. Dependendo da faixa de temperatura e da frequência analisada, diferentes regimes de condução podem ser observados. O movimento de íons, elétrons ou buracos através de defeitos estruturais, como no processo de *hopping*, influencia diretamente a condutividade elétrica em um amplo intervalo de frequências, estando fortemente relacionado à ativação térmica. A influência da temperatura nas respostas dielétricas dos materiais vítreos se altera significativamente em torno da temperatura de transição vítrea. Abaixo de T_g , os picos de perda dielétrica tornam-se mais amplos, refletindo maior dispersão nos processos de relaxação [3,99,104,131,132,135]. Nessa faixa, a dependência da resposta dielétrica com a temperatura segue tipicamente a lei de Vogel-Fulcher, descrita por:

$$\omega_P \propto \frac{1}{T-T_0} \quad (52)$$

onde T_0 é uma temperatura característica do material. Esse comportamento está associado à diminuição da mobilidade dos portadores de carga à medida que a temperatura se aproxima de T_g , resultando em uma resposta dielétrica mais dispersa. Acima de T_g o comportamento transita para uma dependência Arrhenius, similar ao que é descrito por Almond et al. (1984), onde a frequência característica ω_P está relacionada à temperatura pela equação:

$$\omega_P \propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (53)$$

Note que a condutividade elétrica AC em função da temperatura pode ser representada por um processo semelhante ao de difusão por ativação térmica, sendo expressa por meio da relação de Arrhenius [136]:

$$\sigma_{AC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a(AC)}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \rho_{AC} = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a(AC)}{k_B T}\right) \quad (54)$$

Para a condutividade elétrica em regime DC (corrente contínua) em função da temperatura, seguindo a relação de Arrhenius, a equação leva em consideração a dependência térmica da condutividade DC e inclui o fator de temperatura de forma explícita [129,136]:

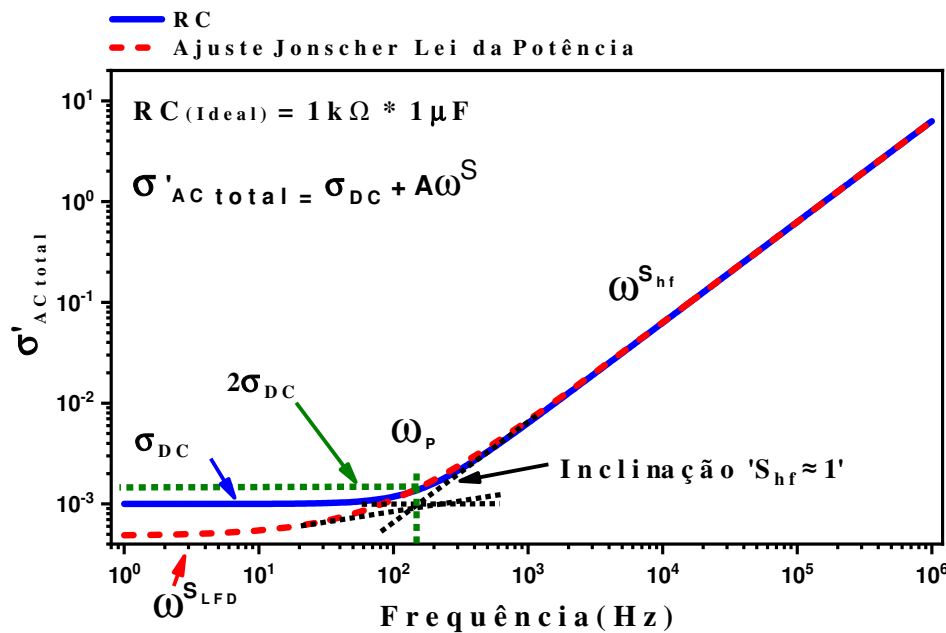
$$\sigma_{DC} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a(DC)}{k_B T}\right) \quad \text{ou} \quad \rho_{DC} = \frac{T}{\sigma_0} \exp\left(\frac{E_a(DC)}{k_B T}\right) \quad (55)$$

Para facilitar a análise dos gráficos de condutividade elétrica, é fundamental compreender a combinação das componentes de condutividade contínua (DC) e alternada (AC), conforme descrito pela Lei Universal de Potência de Jonscher, representada pelas Equações (40) e (41) [127]. Esta lei é compatível com diversos materiais condutivos, como os vidros inorgânico sólidos iônicos óxidos alcalinos e alcalinos-terrosos [3]. No caso dos vidros modificados por íons, especialmente no sistema de vidros boratos modificados com cálcio e sódio (CaNaBO-x), a condutividade elétrica se ajusta aos princípios descritos pela referida lei [110,134,137].

Como forma de referência para as análises que serão feitas neste trabalho, temos um circuito equivalente ideal RC simples paralelo ($R = 1 \text{ k}\Omega$, $C = 1 \text{ }\mu\text{F}$), cuja condutividade segue

um comportamento característico em função da frequência, sendo influenciada pelo tempo de relaxação $\tau_p = RC$ [112]. A Figura 6 ilustra essa resposta característica, assim como sua comparação com a dependência da frequência da condutividade elétrica AC proposta por Jonscher e Almond, com a linha azul representando o comportamento do circuito RC ideal e a linha vermelha mostrando o ajuste à Lei de Potência de Jonscher [127,131,132].

Figura 6 - Comparação da dependência da frequência da condutividade elétrica AC, proposta por Jonscher e Almond, com o comportamento de um circuito RC ideal.



Em baixas frequências, desde o regime contínuo (DC), o comportamento do circuito é caracterizado pela resistência, resultando em uma variação mínima na condutividade, representada por σ_{DC} . Nessa faixa, o capacitor apresenta uma alta impedância, exercendo pouca influência, o que mantém a condutividade praticamente constante. À medida que a frequência aumenta, a condutividade σ_{AC} começa a aumentar de forma gradual e suave, pois o capacitor ainda conduz pouca corrente, mantendo a condutividade relativamente estável. No entanto, conforme a frequência continua a subir, o capacitor passa a conduzir mais corrente, resultando em um aumento progressivo da condutividade AC [112]. Esse comportamento persiste até atingir a frequência (ω_P), como indicado na Figura 6, onde ocorre a transição entre a região DC e a condutividade AC, no ponto em que a condutividade atinge $2\sigma_{DC}$, conforme as observações de Almond e West [131,132]. Após esse ponto, a condutividade AC aumenta progressivamente devido à predominância do comportamento capacitivo. Nesse regime, a condutividade torna-se diretamente proporcional à frequência, resultando em uma inclinação da curva (*slope*) que se

aproxima do índice S_{HF} , característico da região de alta frequência (*HF - High-Frequency*), com $\omega^{S_{HF}}$ onde $S_{HF} \approx 1$, conforme descrito por Jonscher [127]. A linha vermelha ajustada indica que a transição para a região dominada pela condutividade AC ocorre de forma gradual, devido às características típicas dos materiais reais, como desordem estrutural, relaxações dielétricas e mecanismos de condução por *hopping*. Esses fatores tornam o comportamento da condutividade mais complexo em comparação com sistemas ideais, resultando em uma transição suave, porém menos definida, entre as regiões DC e AC. Em materiais não ideais, como os descritos por Almond e West, o comportamento se torna mais complexo, com a condutividade AC mostrando uma variação significativa devido a mecanismos adicionais, como *hopping* e relaxações dielétricas.

Em sistemas reais, o índice S_{HF} pode estar abaixo de 1 devido à interferência de mecanismos como o *hopping*, especialmente em materiais desordenados, onde a condução é menos eficiente. Embora o valor de $S \approx 1$ esteja associado a um comportamento capacitivo ideal, o *hopping* pode ocorrer mesmo quando $S = 1$ ou superior, dependendo das interações no material. Na região de alta frequência $\omega^{S_{HF}}$, o índice S_{HF} pode estar abaixo de 1 em materiais desordenados, devido a mecanismos como o *hopping*. No entanto, nesta região, outros mecanismos de condução também atuam, especialmente em materiais que não seguem o comportamento ideal. Além do mecanismo de *hopping*, outros fatores como a relaxação dielétrica e a condução assistida por defeitos estruturais também podem influenciar o comportamento condutivo.

Nesse contexto, defeitos como vacâncias e intersticiais podem criar caminhos energéticos alternativos que facilitam o movimento de portadores de carga, afetando a eficiência da condução iônica e elétrica, principalmente em materiais desordenados. Em vidros alcalinos, o índice S é geralmente próximo de 0,6, variando entre 0,5 e 1, dependendo da temperatura, caracterizando a condução por *hopping* de íons [3,76,134].

O ajuste da Lei de Jonscher, representado pela linha vermelha tracejada abaixo de ω_p , refere-se à região de dispersão em baixas frequências, $\omega^{S_{LFD}}$ (*LFD - Low-Frequency Dispersion*). Nessa região, o ajuste da condutividade σ_{DC} torna-se mais complexo, pois a dependência da frequência varia conforme os diferentes mecanismos de condução, geralmente associados à relaxação dielétrica. Esse ajuste tenta representar uma transição suave, que pode gerar a aparência de dispersão em baixas frequências, diferindo do comportamento ideal de um circuito RC. A relaxação não-Debye reflete a ausência de um único tempo de relaxação, envolvendo processos complexos como o movimento iônico e relaxações dependentes da

frequência aplicada, resultando em uma distribuição de tempos de relaxação variados, refletindo a complexidade do material.

Nas frequências mais baixas, a condutividade aparece como uma linha plana, com inclinação muito pequena, refletindo a dispersão em baixas frequências (LFD), indicando um comportamento predominantemente resistivo. O índice S_{LFD} se aproxima de zero, indicando que a condutividade tem pouca dependência da frequência e que a influência do mecanismo de *hopping* é mínima. Conforme a frequência tende a zero, a condutividade se mantém praticamente constante, formando um platô no gráfico correspondente à condutividade DC. Essa condutividade DC é dominada por processos de condução iônica de longo alcance, com íons percorrendo grandes distâncias na rede vítrea e contribuindo para o transporte contínuo de corrente. Nessa faixa, a condutividade é pouco dependente da frequência, pois os íons têm tempo suficiente para ajustar-se ao campo elétrico aplicado [134].

A Lei de Jonscher é amplamente aplicada para descrever a condutividade AC em função de uma relação de lei de potência. Embora eficiente para ajustar dados experimentais, ela carece de base teórica detalhada para certos mecanismos, como o movimento de íons em redes desordenadas. O expoente S reflete processos de *hopping* ou condução iônica em baixas frequências, enquanto a constante A ajusta a amplitude da condutividade. Ao longo dos anos, diversos modelos teóricos anteriores a Jonscher ajudaram a capturar aspectos da condução, mas sua lei ampliou as interpretações desses mecanismos, abrindo caminho para novas abordagens e avanços na compreensão da condutividade em materiais desordenados [104,131,132].

Entre vários modelos relevantes, podemos citar o Modelo de Localização de Anderson (MLA - *Anderson Localization Model*), proposto por P.W. Anderson em 1958, que aborda a ausência de difusão em redes desordenadas [88,138]. Outro modelo associado a Anderson é o Modelo de Tunelamento Quântico (QMT - *Quantum Mechanical Tunneling*), que descreve o processo de tunelamento quântico em redes desordenadas, essencial para entender fenômenos de condução em certos materiais [135,138,139].

Em 1968, N.F. Mott introduziu o Modelo de *Hopping* Iônico (MHI) (*Ionic Hopping Model*) [88,140], que explica a condução por meio de saltos de íons em materiais amorfos, um fenômeno crucial em vidros iônicos. No ano seguinte, Austin e Mott propuseram o Modelo VRH (*Variable Range Hopping*) (*Mott Variable Range Hopping Model*) [141], que expande essa ideia ao considerar saltos de elétrons em distâncias variáveis, ajustando-se a diferentes configurações de energia. Eles também propuseram o Modelo de Tunelamento de Polarons Não-Pequenos (NSPT) (*Non-Small Polaron Tunneling*) [88,141], que lida com a condução por polarons em materiais desordenados.

Um avanço importante, cujas discussões começaram entre as décadas de 1960 e 1970, foi apresentado por L.D. Pye. Em um simpósio realizado em 1970, Pye introduziu o conceito de Modelo do Oxigênio Não-Ligante (NBO) (*Non-Bridging Oxygen*), que foi formalizado e registrado em sua obra publicada em 1972 [15], focado nos efeitos estruturais dos oxigênios não ligantes nos vidros. De forma semelhante, o conceito do Modelo de Tunelamento de Grandes Polarons Sobrepostos (OLPT - *Overlapping Large Polaron Tunneling*) evoluiu entre as décadas de 1950 e 1980. Os principais colaboradores desse processo são: Anderson (1958), que estabeleceu a base teórica da localização em materiais desordenados. Holstein (1959), que expandiu os conceitos ao estudar polarons. Pollak e Geballe (1961), que introduziram a condução por *hopping*, enquanto Austin e Mott (1969) formalizaram a teoria dos polarons. Elliott (1978) aprimorou o modelo de condutividade AC. Pollak e Pike (1972) e Dyre (1985) consolidaram o OLPT, conectando o tunelamento de polarons à condutividade em sistemas desordenados, com Chicon, Ortuño e Pollak (1988) detalhando os efeitos de polarons eletrônicos e a interação de estados localizados [122,138,141-146].

Avançando para 1979, N.F. Mott e E.A. Davis propuseram o Modelo CBH (Salto de Barreira Correlacionado) (*Correlated Barrier Hopping*) [123], focado em descrever o salto de portadores sobre barreiras de energia correlacionadas em materiais desordenados. A.K. Jonscher, por sua vez, apresentou a Lei de Potência de Jonscher (LPJ) (*Universal Power Law*) [127] em 1977, oferecendo uma abordagem empírica para descrever a condutividade AC em diferentes materiais.

Nos anos 1980, D.P. Almond e A.R. West aperfeiçoaram o estudo dos mecanismos de condução com o Modelo de Almond-West (MAW) (*Almond-West Model*) [Almond-West, 1984], enquanto Chamberlin e Kingsbury desenvolveram o conceito de Relaxação Não-Debye (RND) (*Non-Debye Relaxation*) [147], focado em processos de relaxação em sistemas desordenados.

Jeppe C. Dyre introduziu, em 1988, o RFEB (Modelo de Barreiras Aleatórias de Energia Livre) (*Random Free Energy Barrier Model*) [118], que explora a condução em sistemas desordenados com barreiras energéticas aleatórias. Em 1993, Funke apresentou o Modelo de Relaxação por Salto (JRM) (*Jump Relaxation Model*) [148], explicando o movimento de íons em vidros iônicos seguido por relaxações estruturais, um avanço importante para a compreensão da condutividade iônica nesses materiais. Finalmente, Dyre, em colaboração com Thomas B. Schrøder, desenvolveu o Modelo de Pares Estendidos (MPE) (*Extended Pair Approximation Model*) [149] e o Modelo de Dispersão Dielétrica Dyre-Lorentz (MDL) (*Dyre-Lorentz Model*) [150], que tratam de fenômenos dielétricos em materiais desordenados.

Embora diversos modelos sejam relevantes para descrever os mecanismos de condução em diferentes materiais, alguns parecem mais adequados para vidros alcalinos. Entre eles, cinco se destacam na literatura. O primeiro é o Modelo de Relaxação por Salto (JRM), proposto por Funke, que é relevante para materiais desordenados como vidros alcalinos. Ele sugere que a condutividade DC resulta de saltos de íons entre sítios energéticos, principalmente em baixas frequências, onde os íons têm mais tempo para completar os saltos, influenciando a condutividade em diferentes faixas de frequência [3,123,99,148,149]. De maneira semelhante, tem-se como segundo modelo o Modelo de Barreiras Aleatórias de Energia Livre (RFEB), que também considera a condução em sistemas desordenados e oferece compreensão sobre os processos de *hopping* em materiais desordenados [3,99,118,123,127].

O terceiro tipo de modelo é representado pelos Modelo de Almond-West (MAW) e a Lei de Potência de Jonscher (LPJ), os quais compartilham a premissa de que a condutividade AC segue uma lei de potência. No entanto, o MAW detalha melhor a influência da taxa de *hopping* e da desordem local, sendo mais aplicável a materiais desordenados como vidros alcalinos. O expoente S reflete a dependência da condutividade com a frequência, enquanto a constante A , descrita por Funke, ajusta sua amplitude. O MAW aprofunda o entendimento das transições entre condutividade AC e DC, destacando a mobilidade iônica e a energia de ativação [3,88,123,127,131,132,151].

Além disso, tem-se como quarto modelo o Modelo de Salto de Barreira Correlacionado (CBH), o qual fornece uma compreensão mais detalhada das barreiras de energia correlacionadas em materiais desordenados [3,88,123,134,152]. Por fim, o Modelo de *Hopping* Iônico (MHI), proposto por Mott, é uma abordagem válida para explicar o movimento de íons entre poços de potencial [3,88,123,128,151,153].

Esses cinco modelos parecem adequados para descrever os mecanismos de condução em vidros alcalinos, como o sistema CaNaBO. Eles indicam que a condução iônica ocorre através de saltos de íons, principalmente sódio e cálcio, entre sítios energéticos que variam com temperatura e frequência. No CaNaBO, o sódio, devido à sua maior mobilidade iônica, tende a ser o principal condutor, enquanto o cálcio, com maior raio iônico e menor mobilidade, estabiliza a estrutura, influenciando as barreiras de energia e a eficiência dos saltos (*hopping*). A relação entre os íons sugere que o cálcio influencia diretamente a estrutura do vidro, afetando a ocupação dos poços de *hopping* e, conseqüentemente, a condução iônica. Nos vidros alcalinos, o sódio tende a dominar a condução, enquanto o cálcio regula a estrutura e a energia envolvida [1,88,123,154].

Adicionalmente, pode ocorrer o efeito de mistura de alcalinos, quando diferentes cátions alcalinos são combinados em vidros, resultando frequentemente em um mínimo profundo na condutividade iônica. Esse efeito demonstra que a condutividade não segue uma regra linear de mistura e pode ser significativamente reduzida devido a interações complexas entre os íons misturados. A presença de cátions distintos pode alterar tanto a mobilidade dos íons quanto a estrutura do vidro, afetando a eficiência da condução [154,155].

2.9 Fundamentação para análise do módulo elétrico

O formalismo do módulo elétrico é amplamente empregado para a análise dos processos de relaxação dielétrica e condutividade em materiais, oferecendo uma abordagem útil para compreender a resposta dielétrica do material em função da temperatura e da frequência [129,130,156]. Além de facilitar a distinção entre as contribuições dos portadores de carga e os efeitos de relaxação, esse formalismo também proporciona uma ferramenta robusta para investigar a dependência da temperatura e da frequência em materiais com características dielétricas e condutivas complexas [88,135]. Nesse contexto, o módulo elétrico complexo, M^* , é definido como o inverso da constante dielétrica complexa, κ^* , conforme descrito na Equação (11) [3,135,156]. Essa formulação permite uma compreensão mais detalhada dos processos dielétricos de relaxação e condução, destacando que o módulo elétrico evidencia aspectos do comportamento dielétrico que podem não ser evidentes quando se analisam apenas os espectros de impedância complexa [88,104].

Além disso, existe uma relação direta entre o módulo elétrico e os espectros de impedância complexa, o que permite uma análise complementar e mais aprofundada dos fenômenos elétricos em materiais [80,88,104]. O uso do módulo elétrico minimiza os efeitos indesejados da polarização dos eletrodos, que frequentemente distorcem as análises de relaxação dielétrica e da condutividade, priorizando as propriedades intrínsecas do volume (*bulk*) do material. [94,104,157]. Esse formalismo é particularmente relevante na análise de materiais vítreos ou cerâmicos, onde os processos de relaxação são fortemente influenciados pela mobilidade dos portadores de carga, como íons ou polarons, proporcionando uma visão mais clara e detalhada dos mecanismos de condução e relaxação [108,134].

A parte imaginária do módulo elétrico, M'' , está diretamente relacionada à energia dissipada no material, refletindo as perdas internas durante a resposta ao campo elétrico aplicado. Essas perdas decorrem do movimento dos portadores de carga, como íons ou polarons, e do processo de dissipação de energia interna. Quando o material é submetido a um campo

elétrico alternado, M'' indica a fração de energia dissipada, ou seja, as perdas dielétricas. Em frequências específicas, onde ocorrem picos de M'' , a dissipação de energia aumenta, associada ao processo de relaxação e à movimentação dos portadores de carga. O ponto mais alto no gráfico de M'' , aqui chamado de M_p'' , marca a frequência de relaxação máxima. Nesta região, a relação é descrita por $\omega_p \tau_p = 1$, onde $\omega_p = 2\pi f_p$, e f_p e τ_p representam, respectivamente, a frequência de pico (máximo) e o tempo de relaxação [3,104,129;151].

O gráfico de M'' realça as frequências médias, onde ocorre o pico que corresponde à frequência de relaxação característica do material. Esse pico oferece informações importantes sobre o comportamento dos portadores de carga em diferentes faixas de frequência. Em baixas frequências, reflete a mobilidade de longo alcance dos portadores, permitindo que eles se desloquem por distâncias maiores. Em contrapartida, em altas frequências, o pico de M'' indica a mobilidade confinada, associada ao confinamento dos portadores de carga em poços de potencial, limitando seu movimento a distâncias curtas. O processo de relaxação abrange tanto o movimento localizado dos íons, que tende a ser mais rápido, quanto o reajuste global da rede, que ocorre de maneira mais lenta, caracterizando a complexidade dos mecanismos de relaxação no material [3,104,133,135].

A análise do pico de M'' é uma ferramenta poderosa para compreender os mecanismos de relaxação e condução nos materiais, revelando processos elétricos importantes [3,104,133]. Em materiais dielétricos, M_p'' se desloca para frequências mais altas com o aumento da temperatura ou da condutividade, indicando alterações na mobilidade iônica. O gráfico de M'' costuma apresentar assimetria, sugerindo uma distribuição de tempos de relaxação, característica comum em sistemas vítreos. Isso reflete que diferentes regiões do material respondem de maneira não uniforme ao campo elétrico, resultando em um comportamento não-Debye, onde os íons relaxam de forma desigual [104,135,156]. A parte imaginária do módulo elétrico pode ser analisada em diferentes regiões, cada uma correspondendo a distintos comportamentos de relaxação e condução [104,135,158].

Em frequências baixas, à esquerda do pico de M'' , a mobilidade dos íons é maior, permitindo que eles percorram distâncias mais longas, caracterizando a mobilidade de longo alcance. Nessa região, o valor de M'' aumenta gradualmente até atingir o pico, indicando que os portadores de carga, como íons ou polarons, podem se mover através do material sem grandes restrições causadas por barreiras de potencial. Esta região, conhecida como Região I, reflete a condução de longo alcance, onde os íons têm mobilidade livre por todo o material [75,104,158]. O espectro à esquerda de M_p'' , representa a fase em que os portadores de carga

têm maior liberdade para se deslocar, contribuindo para a condução DC. A Região II, representada pelo pico, τ_p , marca a transição entre a mobilidade de longo alcance da Região I e a mobilidade de curto alcance da Região III. Nesse ponto, ocorre a mudança dos íons de uma mobilidade mais livre para um confinamento mais restrito, caracterizando o início da predominância da condução AC [75,104,158].

Em frequências mais altas, à direita do pico de M'' , o valor de M'' diminui à medida que os portadores de carga ficam confinados em poços de potencial, resultando em mobilidade restrita e localizada. Nessa região, conhecida como Região III, as frequências são superiores à frequência do pico, f_p , e os portadores de carga, como íons, têm sua mobilidade limitada a distâncias curtas devido às interações com a matriz do material. Esse confinamento impede o movimento de longo alcance, tornando o *hopping* de curto alcance o mecanismo predominante de condução, caracterizando a condução AC. [75,104,158]. Isso reflete o movimento limitado dos portadores de carga no material [130,151,156,159]. A posição de M_p'' varia conforme a temperatura e permite identificar a relaxação máxima, distinguindo os diferentes processos de mobilidade ao longo do espectro de frequências. Isso revela a dinâmica interna do material e mapeia com uma certa precisão os fenômenos de relaxação e condução [75,88,104].

O formato assimétrico e mais largo dos picos de M'' nos gráficos indica um comportamento de relaxação não-Debye, caracterizado por uma distribuição ampla de tempos de relaxação, ao contrário do modelo clássico de Debye, que envolve uma única escala de tempo. Esse comportamento é comum em materiais dielétricos complexos e amorfos, como vidros e cerâmicas, onde a estrutura desordenada favorece essa variedade de tempos de relaxação. Caso os picos sejam mais largos, mas ainda simétricos, isso indicaria uma distribuição mais uniforme dos tempos de relaxação, sugerindo um comportamento mais próximo de um sistema Debye, embora com uma distribuição mais ampliada devido à largura dos picos [75,80,104,158].

A parte imaginária do módulo elétrico, M'' , pode ser descrita como a Transformada de Fourier de uma função de relaxação que reflete a evolução temporal do comportamento elétrico no material. Essa função de relaxação, frequentemente representada como $\Phi(t)$, é fundamental para caracterizar a forma como o campo elétrico alternado se comporta ao longo do tempo dentro do material [80,133,156]. A normalização do espectro do módulo é assimétrica. Nas análises de materiais dielétricos, especialmente em materiais não-Debye, como vidros e eletrólitos sólidos, o comportamento do módulo elétrico em função da frequência revela uma variedade de processos de relaxação em diferentes escalas temporais.

A função $\Phi(t)$ é frequentemente assumida como o modelo de relaxação exponencial de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), também conhecido como função esticada exponencial, que captura a complexidade do comportamento de relaxação em materiais que não seguem um único tempo de relaxação, mas sim uma distribuição mais ampla e não-exponencial de tempos de relaxação. O comportamento do módulo elétrico em função da frequência pode, então, ser descrito por uma equação do tipo [104,154,160,161]:

$$\Phi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^\beta \right] \quad (0 < \beta < 1) \quad (56)$$

onde β é o expoente esticado indicador da dispersão da relaxação de Kohlrausch, que varia de 0 a 1; t é o tempo corrente em que a relaxação está sendo medida; e τ_p é o tempo característico de relaxação, ou seja, o tempo necessário para que o material retorne ao equilíbrio.

O expoente β , presente na função Kohlrausch-Williams-Watts, é uma medida essencial para quantificar a dispersão do comportamento dielétrico em materiais complexos, como vidros iônicos e cerâmicas, onde as respostas elétricas não seguem o modelo clássico de Debye. Aplicado ao estudo do módulo elétrico M'' , β permite caracterizar a distribuição dos tempos de relaxação e a dispersão dielétrica, fornecendo informações cruciais sobre a largura dos picos de relaxação. Esse parâmetro é particularmente importante para descrever materiais com comportamento não-Debye, nos quais múltiplos processos de relaxação ocorrem em diferentes escalas de tempo [151].

O parâmetro β indica o grau de desvio em relação à relaxação ideal de Debye, no qual $\beta = 1$ representa um sistema com um único tempo de relaxação, em que todos os íons relaxam simultaneamente. Nesse caso, o pico de relaxação é estreito e simétrico, caracterizando um sistema de relaxação ideal. Por outro lado, valores de β menores que 1 indicam uma distribuição mais ampla de tempos de relaxação, característica de sistemas não-Debye [133,156,162]. O parâmetro β afeta diretamente a forma e a largura dos picos de relaxação, sendo particularmente relevante em sistemas onde o comportamento elétrico não segue o modelo clássico de Debye [159]. Quanto menor o valor de β , mais disperso e assimétrico é o comportamento relaxacional, refletindo uma distribuição mais ampla de tempos de relaxação, algo comum em eletrólitos sólidos práticos [133]. Esse desvio em relação ao comportamento de Debye se intensifica à medida que β diminui [156]. Em materiais complexos, como cerâmicas, vidros e polímeros, diferentes íons relaxam em tempos distintos, devido à heterogeneidade desses materiais [156].

À medida que os valores de β aumentam com a temperatura, isso sugere que a rede vítrea se torna menos rígida, o que reflete um enfraquecimento da interação íon-matriz [133,151]. Esse aumento de β com a temperatura facilita a movimentação dos íons, indicando que o material se torna menos resistente ao movimento dos portadores de carga à medida que a temperatura aumenta [151]. Além disso, com o aumento da temperatura, a frequência de pico também aumenta, reduzindo o tempo de relaxação, o que sugere que os íons se movem mais rapidamente em altas temperaturas [151]. As mudanças nos picos indicam que os íons enfrentam diferentes resistências ao se moverem pela rede vítrea, resultando em variações no comportamento de condução e relaxação conforme a frequência. Além disso, estudos mostram que o valor de β tende a aumentar com a temperatura, sugerindo que a rede vítrea se torna mais flexível e a interação íon-matriz enfraquece, facilitando o movimento dos íons [133]. Vidros iônicos condutores podem apresentar um pico de fricção interna em uma frequência angular, ω_p , relacionado tanto à perda mecânica quanto à dielétrica, sugerindo uma inter-relação entre os dois fenômenos, devido a mecanismos semelhantes de movimentação de íons e deformações da rede [3]. Na análise de β , é comum escolher uma temperatura intermediária, onde o comportamento do material é mais estável, com um pico de relaxação claro e sem distorções significativas [156].

A estimativa do valor do expoente esticado β no contexto do módulo dielétrico é frequentemente extraída a partir da largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) dos picos de $M''(\omega)$. A FWHM refere-se à diferença, em escala logarítmica, entre as frequências de baixa e alta onde a magnitude do M'' atinge metade do valor máximo absoluto do pico de M'' . Esse parâmetro é essencial para calcular β , uma vez que a largura do pico de M'' está diretamente relacionada à distribuição dos tempos de relaxação no material. O valor de β pode ser avaliado a partir do gráfico do módulo dielétrico imaginário normalizado M''/M_p'' . Esse método tem sido amplamente utilizado na análise de espectros de M'' para caracterizar materiais com relaxação não-Debye [156,158]. A relação entre β e a FWHM pode ser expressa por:

$$\beta = \frac{1,14}{FWHM_{(log)}} \quad (57)$$

sendo o fator 1,14 uma constante empírica derivada que ajusta a relação entre a largura à meia altura (FWHM), e β o expoente no modelo de relaxação esticada de KWW.

O termo $FWHM_{(log)}$ refere-se à largura à meia altura expressa em escala logarítmica, que corresponde à diferença logarítmica entre as frequências de baixa e alta onde o valor de M'' atinge metade do valor máximo do pico, M_p'' .

Para calcular a metade da altura máxima em um gráfico de M'' , comece dividindo o valor máximo de M'' , M_p'' , por 2, obtendo assim $M_{half}'' = M_p''/2$. Em seguida, identifique as duas frequências no gráfico em que M'' seja aproximadamente igual a M_{half}'' . Essas frequências, f_{low} e f_{high} , correspondem aos pontos à esquerda e à direita do pico, onde o valor de M'' atinge a metade do valor máximo [130,156]. Após identificar essas duas frequências, a FWHM pode ser calculada pela diferença entre f_{low} e f_{high} , ou seja, $FWHM = f_{low} - f_{high}$. Caso o gráfico esteja em uma escala logarítmica, a diferença logarítmica entre as frequências será utilizada, calculando a FWHM como $FWHM_{(log)} = \log(f_{low}) - \log(f_{high})$ [158].

A condutividade AC em vidros é analisada pela lei de potência de Jonscher, enquanto a relaxação dielétrica é descrita pela função exponencial esticada de KWW. O expoente S da lei de potência depende da temperatura, enquanto β , o expoente esticado da KWW, é independente dessa variável. Ngai (2009) propôs que existe uma correlação entre S e β , sendo que a relação $S + \beta \approx 1$ sugere um equilíbrio entre a dispersão dos tempos de relaxação e a condução do material, onde S descreve o comportamento de condução e β o comportamento dispersivo [3,130,133,156]. No entanto, em sistemas complexos como vidros condutores iônicos, essa equação muitas vezes não é válida devido à influência das propriedades dielétricas em altas frequências e à heterogeneidade da rede vítrea. Muitos materiais vítreos não seguem essa relação, em parte por causa da forte influência da condutividade em frequências elevadas [130,156]. Valores de β entre 0,4 e 0,6 indicam que os processos de relaxação no material são caracterizados por uma distribuição significativa de tempos de relaxação, algo típico em sistemas vítreos e eletrólitos sólidos. Essa dispersão reflete as diferentes barreiras de energia que os íons encontram ao se moverem através da rede do material [3,156,157].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais utilizados, os procedimentos experimentais e as principais técnicas empregadas neste trabalho para a preparação e caracterização das propriedades físicas e químicas das amostras vítreas CaNaBO.

Na Seção 3.1, são apresentados e detalhados os métodos de preparo das amostras. Posteriormente, na Seção 3.2, são descritas as técnicas de caracterização adotadas, que incluem: análise térmica diferencial (DTA), difratometria de raios X (DRX), absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis) e caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI).

3.1 Preparo das amostras

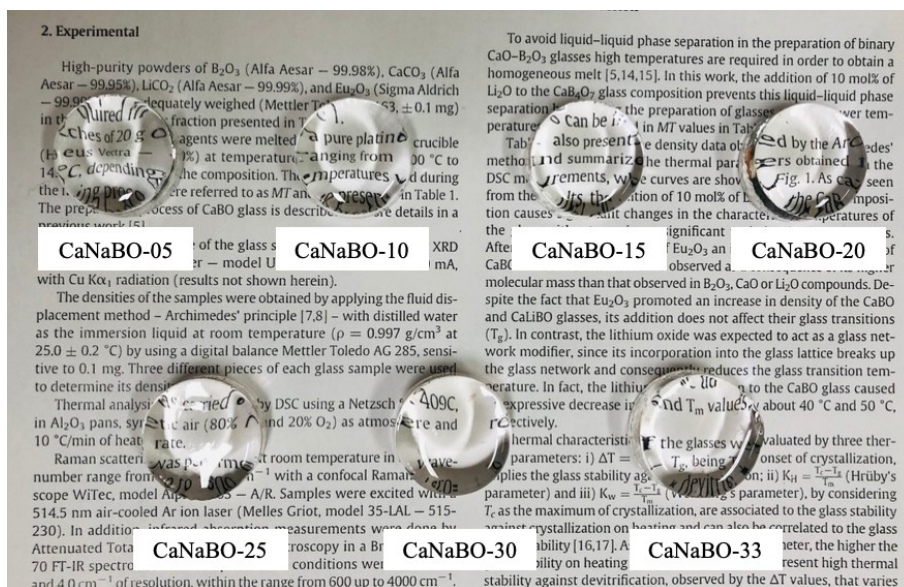
As amostras vítreas utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo método de fusão e moldagem com a composição $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$, onde $x = 5, 10, 15, 20, 30$ e 33% em mol. Os vidros foram obtidos a partir da fusão dos reagentes de partida, a saber: ácido bórico (H_3BO_3 – CRQ, PA), carbonato de cálcio (CaCO_3 – CRQ, PA) e carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3 – Pro Químicos, 99,5 %).

A mistura dos materiais de partida, nas composições desejadas, foi fundida a 1000°C por um período de 50 minutos em forno resistivo *EDG 3000*, com várias homogeneizações realizadas para assegurar a uniformidade dos líquidos. Esses líquidos foram vertidos em anéis de latão colocados sobre uma base de aço-inox previamente aquecida a 500°C . Todas as amostras foram recozidas a 500°C por um período de 10 horas em um outro forno *EDG 3000*, com o objetivo de aliviar o estresse mecânico.

As peças de vidro produzidas nas composições das matrizes da série CaNaBO- x , com x variando entre 5 e 33 % em mol, apresentaram aspecto visual livre de bolhas, estrias ou cristalização e com geometria bem definida, como pode ser observado na Figura 7. Além do mais, os vidros apresentaram uma aparência homogênea e transparência similar para todas as composições preparadas.

É importante destacar que a etapa de síntese das amostras vítreas foi realizada pela aluna de mestrado Bruna da Silva, no nosso grupo de pesquisa Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados, LMCA, e que gentilmente cedeu os vidros para a realização deste trabalho [66].

Figura 7 - Imagem fotográfica dos vidros das matrizes $\text{CaNaBO-}x$, com x variando entre 5 e 33 % em mol, após a finalização do processo de fusão e moldagem. Figura obtida da Ref. [66].



3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

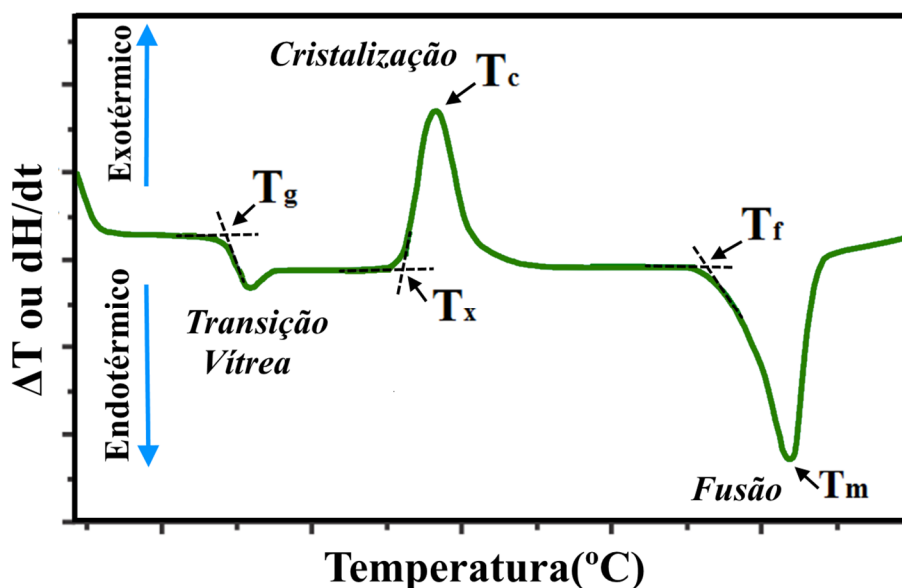
A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada neste trabalho para confirmar a natureza amorfa das amostras vítreas e identificar a presença de possíveis fases cristalinas, tanto antes quanto após a aplicação de campo elétrico. A técnica é eficaz para caracterizar materiais, permitindo a distinção entre estruturas amorfas e cristalinas. No caso das amostras vítreas, a ausência de picos definidos no difratograma indica a presença de uma estrutura amorfa, enquanto picos bem definidos podem sinalizar a existência de fases cristalinas [1,45,49].

Os difratogramas das amostras foram obtidos na forma de pó, o que permite uma distribuição aleatória das partículas, proporcionando um resultado mais representativo. As medições foram realizadas no Departamento de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), campus São José dos Campos, utilizando-se um difratômetro *Rigaku (modelo Ultima IV)*, com radiação $\text{K}\alpha_1$ do cobre, que tem um comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$, adequado para análises de alta precisão. O equipamento foi configurado para operar com uma velocidade de varredura de $10^\circ/\text{min}$, em um intervalo de 20° a 80° para o ângulo 2θ , o que permite a detecção de uma gama variada de picos de difração, correspondendo a diferentes fases cristalinas. O detector rápido D-Tex Ultra foi utilizado para otimizar a coleta dos dados, garantindo precisão mesmo em amostras com baixa intensidade de sinal.

3.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA, do Inglês: *Differential Thermal Analysis*) é uma técnica bastante eficaz para investigar eventos térmicos, como a transição vítrea, cristalização e fusão, especialmente em materiais vítreos. Essencialmente, ela mede a diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e um material de referência, que permanece termicamente estável. Ao longo de um ciclo de aquecimento ou resfriamento controlado, ou sob condições isotérmicas, essa variação de temperatura é registrada. Quando ocorrem mudanças físico-químicas na amostra, como reações ou transições de fase, há uma absorção ou liberação de energia, o que provoca um desvio de temperatura em relação ao material de referência [1,163,164]. A Figura 8 apresenta uma curva típica de análise térmica de um vidro, onde se observa um pico exotérmico, que corresponde à cristalização, e um pico endotérmico, referente à fusão do material [1,165].

Figura 8 - Curva de análise térmica padrão de um vidro, exibindo um pico exotérmico causado pela cristalização e um pico endotérmico decorrente da fusão do material. Figura adaptada da Ref. [165].



Os parâmetros que caracterizam a estabilidade térmica de um material vítreo são tradicionalmente definidos por temperaturas características, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início (*onset*) de cristalização (T_x), o pico de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_f). Esses parâmetros podem ser obtidos de forma relativamente simples através de ensaios não isotérmicos. A determinação de T_g e T_x é frequentemente feita por meio

de extrapolações lineares da linha de base e da curva associada a cada evento térmico. No caso da fusão, a temperatura T_f marca o início do processo de fusão, enquanto o pico de fusão, T_m , corresponde ao ponto mínimo da curva endotérmica, indicando o momento em que o material está completamente fundido [1,5,166]. Em análise térmica, um processo endotérmico ocorre quando o material absorve calor, como no caso da fusão, enquanto um processo exotérmico libera calor, como durante a cristalização. Esses eventos são fundamentais para compreender a capacidade de formação e a estabilidade térmica do vidro, que estão diretamente ligadas à resistência do material à cristalização, tanto durante o resfriamento quanto no aquecimento.

A capacidade de formação de vidro está diretamente relacionada à resistência à cristalização durante o resfriamento, enquanto a estabilidade térmica reflete a resistência à cristalização durante o aquecimento. Esses parâmetros são fundamentais para avaliar a durabilidade do vidro, tanto na produção quanto em processos térmicos subsequentes [44,166,167]. O parâmetro ΔT é amplamente utilizado para medir a estabilidade térmica, sendo definido como a diferença entre as temperaturas de cristalização (T_x) e de transição vítrea (T_g), de acordo com a seguinte equação [166]

$$\Delta T = T_x - T_g \quad (58)$$

Valores elevados de ΔT indicam maior resistência à devitrificação, sendo que valores superiores a 100 °C são considerados indicativos de uma boa estabilidade térmica. Além de ΔT , o coeficiente K_H , que relaciona $T_x - T_g$ e $T_f - T_x$, mede a estabilidade térmica durante o aquecimento. Já o coeficiente K_W , que relaciona $T_x - T_g$ com T_f , quantifica a capacidade de formação de vidro durante o resfriamento. Por fim, também pode ser definido o coeficiente K_{LL} , pela divisão de T_x pela soma $T_g + T_f$. Quanto maiores os valores de K_H , K_W e K_{LL} , maior será a estabilidade térmica e a capacidade de formação de vidro [5,166,167]. As equações que descrevem os coeficientes supracitados são:

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_f - T_x} \quad (59)$$

$$K_W = \frac{T_x - T_g}{T_f} \quad (60)$$

$$K_{LL} = \frac{T_x}{T_g + T_f} \quad (61)$$

As curvas simultâneas de TGA-DSC foram obtidas utilizando o sistema de análise térmica Netzsch STA 449 F3 Jupiter®, instalado no Laboratório de Controle de Qualidade e Análise Térmica (LabCAT/CLF/UFGD). Para as análises, as amostras foram preparadas por maceração em almofariz de ágata, seguidas de peneiramento para obter granulometrias entre 150 μm e 250 μm . Foram utilizadas amostras de aproximadamente 10,0 mg, acondicionadas em cadinhos de α -alumina. As condições experimentais incluíram o uso de vazão de gás de purga (ar) de 50 mL/min e uma taxa de aquecimento ajustada para 10 °C/min, abrangendo o intervalo de temperatura de 30 a 1000 °C. A aquisição dos dados foi realizada por meio do software Proteus®, que garante a precisão durante o experimento.

3.2.3 Absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Foram medidos os espectros de absorbância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para avaliar as propriedades ópticas dos vidros CaNaBO-*x*. Foi utilizado o espectrofotômetro UV-Visível (Mono Feixe), modelo UV-M51 da marca BEL, instalado no Núcleo de Desenvolvimento de Tecnologias (NTDs), no Centro de Laboratórios Finep (CLF/UFGD). As medições foram processadas com o software UV-Professional 2, que permite análise fotométrica, quantitativa e varredura por comprimento de onda. Os espectros foram obtidos no intervalo de comprimentos de onda (λ) entre 190 e 1000 nm, com uma resolução de 1 nm.

Para a análise óptica no UV-Vis, as amostras foram cortadas com espessura inicial de cerca de 1,2 mm e submetidas a polimento óptico, utilizando lixas de granulação nº 600, 1200, 1500 e 2000. O polimento final foi feito com alumina em pó de 0,9 μm e 0,3 μm , aplicadas sobre uma boina para limpeza com etileno glicol, garantindo uma superfície plana. A espessura final média foi mantida próxima de 1 mm, assegurando a homogeneidade necessária para resultados consistentes. Uma placa de quartzo retirada de uma cubeta foi usada como referência para a calibração do sinal óptico. As amostras foram mantidas limpas, armazenadas em sacos plásticos herméticos e guardadas em dessecadores a vácuo até o momento das análises, garantindo a preservação de suas superfícies e transparência.

As amostras avaliadas não apresentaram exatamente as mesmas espessuras, sendo assim, foi realizado um ajuste com base na lei de Lambert-Beer, expresso pela relação $\alpha = (2,3/d)A$, onde α é o coeficiente linear de absorção, A corresponde a absorbância medida, e d é a espessura do material. Ademais, os resultados foram apresentados em termos da transmitância percentual, sendo os espectros obtidos pela relação $T(\%) = 100 \times 10^{(-Abs)}$, onde o termo *Abs* corresponde aos valores do espectro experimental da absorbância.

3.2.4 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)

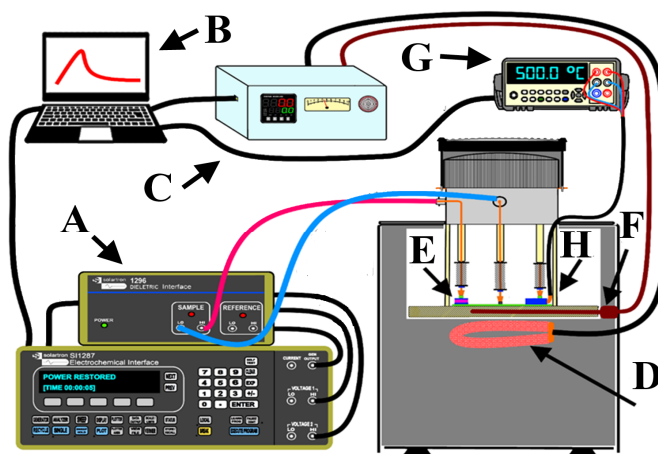
A avaliação da dependência das propriedades elétricas em função da temperatura foi realizada utilizando um sistema de aquecimento controlado previamente construído no Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/UFGD) como parte do trabalho de mestrado desenvolvido pelo autor desta tese [168]. No entanto, para garantir a precisão nas medições, o software de aquisição de dados AGILENT/NOVUS N1200 USB foi atualizado da versão V16.0 para a V19.0, trazendo melhorias na interface e na aba “PROGRAMA”, o que facilitou o controle e registro dos dados experimentais e a execução da programação de isotermas, essencial para a avaliação da impedância das amostras realiza neste trabalho. A estabilidade térmica do forno, que tem com capacidade de operação da temperatura ambiente até 500 °C, foi medida em diferentes patamares de temperatura, conforme apresentado na Tabela 1. Detalhes adicionais sobre o sistema de aquecimento e aquisição de dados estão disponíveis no ANEXO [168].

Tabela 1 - Estabilidade térmica do forno avaliada em diferentes patamares de temperatura em passos de 25 °C.

Patamar (°C)	Temperatura (°C)	Amplitude Total: $T_{máx} - T_{mín}$ (°C)
500,0	500,0 ± 0,6	3,8
475,0	475,0 ± 0,6	4,2
450,0	450,0 ± 0,5	3,5
425,0	425,00 ± 0,07	0,4
400,0	400,0 ± 0,1	0,7
375,0	375,0 ± 0,1	0,6
350,0	350,0 ± 0,2	1,1
325,0	325,0 ± 0,3	1,3
300,0	300,0 ± 0,2	1,2
275,0	275,0 ± 0,1	0,7
250,0	250,0 ± 0,1	0,7
225,0	225,00 ± 0,09	0,5
200,0	200,00 ± 0,07	0,4
175,0	175,00 ± 0,06	0,3
150,0	150,00 ± 0,05	0,2
125,0	125,00 ± 0,04	0,2
100,0	100,00 ± 0,02	0,2
75,0	75,00 ± 0,04	0,3
50,0	50,00 ± 0,04	0,1
25,0	25,00 ± 0,05	0,3

A Figura 9 apresenta as conexões gerais do sistema de aquecimento controlado, juntamente com o impedancímetro utilizado nas medições de espectroscopia de impedância. O sistema é composto pelos seguintes componentes: (A) Impedancímetro *Solartron*, modelo *SI 1260*, acoplado à Interface Dielétrica *1296A*; (B) *Notebook DELL*, equipado com o sistema operacional *Windows 10* e o software *SMaRT V3.3.1 Impedance Measurement Solartron Analytical* ©2019 da empresa *AMETEK, Inc.*, além do software de aquisição de dados *AGILENT/NOVUS N1200 USB V19.0*; (C) Controlador de temperatura *NOVUS N1200 USB*, essencial para monitorar e ajustar a temperatura durante os experimentos; (D) Forno elétrico *home-made* com resistência de aquecimento; (E) Ponto de posicionamento das amostras com eletrodos de contato de platina; (F-H) Sensores de temperatura do tipo *Thin Film PT100*, marca *JUMO*, modelo *PCA_1.2005.1S*, Classe A, utilizado para medir com precisão a temperatura das amostras; (G) Multímetro digital de alto desempenho *Agilent 34410A*, utilizado no monitoramento de temperatura com o sensor *PT100*.

Figura 9 - Conexões e funcionamento geral do sistema de aquecimento controlado e dispositivos de medidas de EI. Detalhes sobre cada elemento (indicados pelas letras de A até H) no texto. Figura adaptada da Referência [168].



Para a caracterização elétrica das amostras, foi adotada a configuração de um capacitor de placas planas e paralelas, cuja geometria permitiu calcular tanto a condutividade elétrica quanto a permissividade dielétrica. As amostras vítreas foram cortadas em discos com espessura média de 0,9 mm, utilizando uma serra de baixa velocidade (*Buehler Isomet low speed saw model 11-1180-250*) com etileno glicol como fluido de corte, assegurando o paralelismo das faces para garantir resultados consistentes nas medições de impedância. Após o corte, as amostras foram desbastadas com lixa d'água nº 600 e água destilada, para melhorar o acabamento superficial. Para amostras com maior concentração de sódio ($x = 25, 30, 33 \%$),

devido a uma discreta higroscopicidade, o desbaste foi realizado com álcool isopropílico em substituição a água, diminuindo a absorção de umidade. Durante o processo de polimento, verificou-se que a lixa nº 600 proporcionava as melhores condições para a metalização das amostras, especialmente nas amostras com maior concentração de sódio. Essa granulação foi escolhida por garantir tanto uma boa adesão do metal quanto a precisão necessária nas medições. As dimensões das amostras foram verificadas com um micrômetro *Mitutoyo 0-25 mm*, com resolução de $0,01\text{ mm}$ e precisão de $\pm 0,005\text{ mm}$, assegurando boas medições.

Os eletrodos de ouro foram aplicados por evaporação, utilizando o equipamento *Sputtering for targets Edwards Scancoat Six Pirani 501 - HHV*. Antes da metalização, as amostras passaram por um banho de limpeza ultrassônico com álcool isopropílico para minimizar a exposição à umidade. Posteriormente, foram inseridas no porta amostras da metalizadora e mantidas sob vácuo, sendo injetado gás argônio conforme as especificações do equipamento. A tensão aplicada foi de aproximadamente 2 kV, gerando uma corrente de aproximadamente 20 mA por um tempo entre 180 e 270 segundos. Devido às condições impostas pela exposição ao ar ambiente e pela presença do eletrodo de ouro nas amostras, para garantir a integridade das amostras e a resposta elétrica adequada, foi fixada em $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ a temperatura máxima utilizada durante as medidas.

As medidas de EI foram realizadas no intervalo de frequências de 0,01 Hz a 1 MHz, com amplitude de sinal AC de 1,0 V (*RMS*) e nenhum sinal DC adicional. A análise dos dados foi conduzida por meio do software *ZView*, que possibilita a simulação de circuitos equivalentes e a determinação dos valores de resistência e capacitância equivalentes, utilizando o método dos mínimos quadrados [ver Equações (25) e (26)]. Considerando a fundamentação teórica da Subseção 2.8, de forma adicional também foram feitas análises da condutividade por meio do método de Johnscher dada pela Equação (40), sendo feita a implementação no software comercial *OriginPro*®. Já para a análise da parte imaginária do módulo elétrico foi feita a adaptação da função KWW, dada pela Equação (56), indicada na Subseção 2.9, seguindo a equação [169,170]:

$$M''(\omega) = \frac{M_p''}{(1-\beta) + \frac{\beta}{1+\beta} [\beta(\omega_p/\omega) + (\omega/\omega_p)^\beta]} \quad (62)$$

onde M_p'' é o valor de pico da parte imaginária do módulo elétrico, e ω_p é a frequência correspondente. Note que a equação acima pode ser bem ajustada para valores do expoente indicador da dispersão da relaxação de Kohlrausch, $\beta \geq 0,4$.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

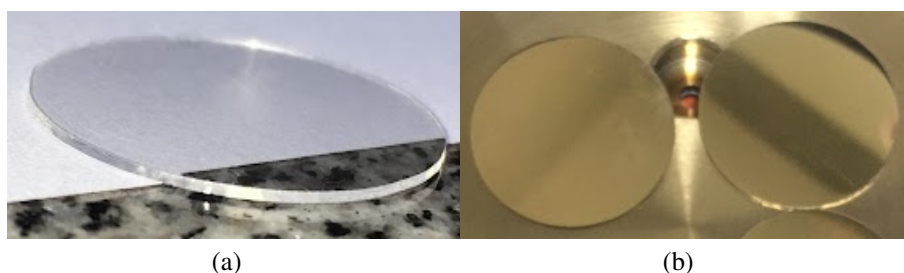
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões obtidas no estudo das propriedades de vidros boratos modificados com cálcio e sódio, dentro do sistema ternário de composição nominal $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$, com x variando de 0 a 33,33 % em mol. O objetivo foi avaliar a influência da variação gradual entre os óxidos modificadores CaO e Na₂O nas propriedades térmicas, ópticas e elétricas das amostras. São detalhados o processamento e a preparação para medidas das amostras, seguidos pelos resultados da análise térmica diferencial (DTA), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis) e caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI). A discussão inclui a análise das temperaturas de transição vítrea e de cristalização, a confirmação da natureza amorfa, a avaliação da transmitância óptica e a dependência da condutividade elétrica e da constante dielétrica em função da frequência e da temperatura. Por fim, são apresentados os valores da energia de ativação, bem como a correlação entre os resultados da espectroscopia de impedância e da análise térmica. Essa integração entre as técnicas fornece uma visão abrangente do comportamento elétrico e térmico do sistema, evidenciando as mudanças estruturais decorrentes da substituição de CaO por Na₂O.

4.1 Resultados do processamento e preparação das amostras vítreas

As amostras vítreas foram preparadas para as análises ópticas e elétricas, passando por processos de corte, polimento e metalização. A Figura 10(a) ilustra o resultado final de uma amostra após o corte e polimento, destacando-se a precisão e uniformidade das superfícies. Esses fatores são cruciais para garantir precisão nas medições de UV-Vis e de EI. Para as amostras destinadas à EI, também foi realizada a metalização com ouro, como ilustrado na Figura 10(b), com o objetivo de assegurar um contato elétrico eficiente e homogêneo.

Figura 10 - (a) Exemplo de amostra após os processos de corte e polimento. (b) Imagem de algumas amostras após a metalização.



A precisão no corte e no polimento das amostras desempenha um papel fundamental para garantir resultados confiáveis nas medições, evitando irregularidades que possam comprometer a qualidade dos dados. A aderência uniforme da camada de ouro foi essencial para proporcionar um contato elétrico adequado durante os experimentos de EI, garantindo a estabilidade e repetibilidade das medições.

A espessura final de cada amostra utilizada para caracterização óptica foi cuidadosamente medida com um micrômetro analógico da marca Mitutoyo, que possui uma margem de erro de $\pm 0,005$ mm. Essas medições ajudam a manter a uniformidade entre as amostras, facilitando a comparação dos resultados nas análises de UV-Vis.

O diâmetro final e a espessura de cada amostra utilizada nos experimentos de EI também foram devidamente medidos. Essas medições asseguram que as amostras atendam às especificações geométricas exigidas para as análises elétricas. O micrômetro analógico, já mencionado, foi utilizado para assegurar a precisão das dimensões, essenciais para os cálculos de condutividade elétrica e permissividade dielétrica. Esse controle dimensional minimiza variações nas medições e contribui diretamente para a confiabilidade dos resultados obtidos.

A Tabela 2, traz as espessuras das amostras usadas nas medidas de UV-Vis após o polimento, incluindo também a espessura de uma placa de quartzo fundido, a qual foi utilizada como referência, permitindo um controle de qualidade nas medições de espessura e na validação dos resultados ópticos. Note que a definição das espessuras é importante para garantir a coerência dos dados de absorbância, promovendo a comparabilidade entre as diferentes composições de vidro. Ainda na Tabela 2 são listados os valores de espessura e diâmetro das amostras usadas para as medidas de EI.

Tabela 2 - Espessura das amostras vítreas após o polimento óptico utilizadas na caracterização óptica no UV-Vis; e espessura e diâmetro das amostras utilizadas para a caracterização elétrica por EI.

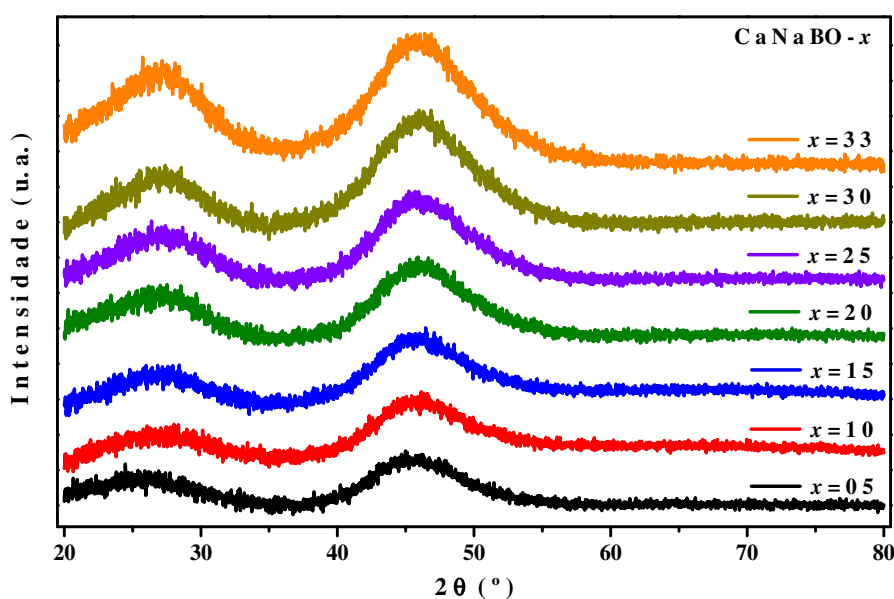
Amostras	Para UV-Vis	Para EI	
	Espessura ($\pm 0,005$ mm)	Espessura ($\pm 0,005$ mm)	Diâmetro (mm)
Quartzo	1,215	-	-
CaNaBO-05	0,778	0,850	$23,80 \pm 0,02$
CaNaBO-10	0,960	0,534	$23,65 \pm 0,05$
CaNaBO-15	0,997	0,507	$25,34 \pm 0,02$
CaNaBO-20	1,135	0,580	$25,260 \pm 0,005$
CaNaBO-25	1,205	0,837	$23,987 \pm 0,005$
CaNaBO-30	1,062	0,494	$20,092 \pm 0,005$
CaNaBO-33	0,942	0,444	$20,194 \pm 0,005$

4.2 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) para todas as composições de $\text{CaNaBO-}x$ preparadas. Os resultados evidenciam a ausência de picos nítidos de difração, característicos de materiais cristalinos, e a presença de halos largos, indicativos de uma estrutura amorfa. Para facilitar a visualização, as composições foram deslocadas verticalmente, permitindo uma análise mais clara da ausência de cristalização em cada amostra.

Os halos difusos observados confirmam que não houve formação de fases cristalinas detectáveis, indicando que as composições se mantiveram amorfas após o processo de fusão e resfriamento. Como esperado, não houve cristalização que pudesse comprometer as propriedades desejadas desses vidros. Todas as amostras, independentemente das variações nas concentrações de Na_2O e CaO , não apresentaram tendência à cristalização, o que reforça a homogeneidade das composições.

Figura 11 - Difratogramas para todas as amostras preparadas, mostrando a ausência de cristalização e a presença de halo característico de um sistema vítreo.

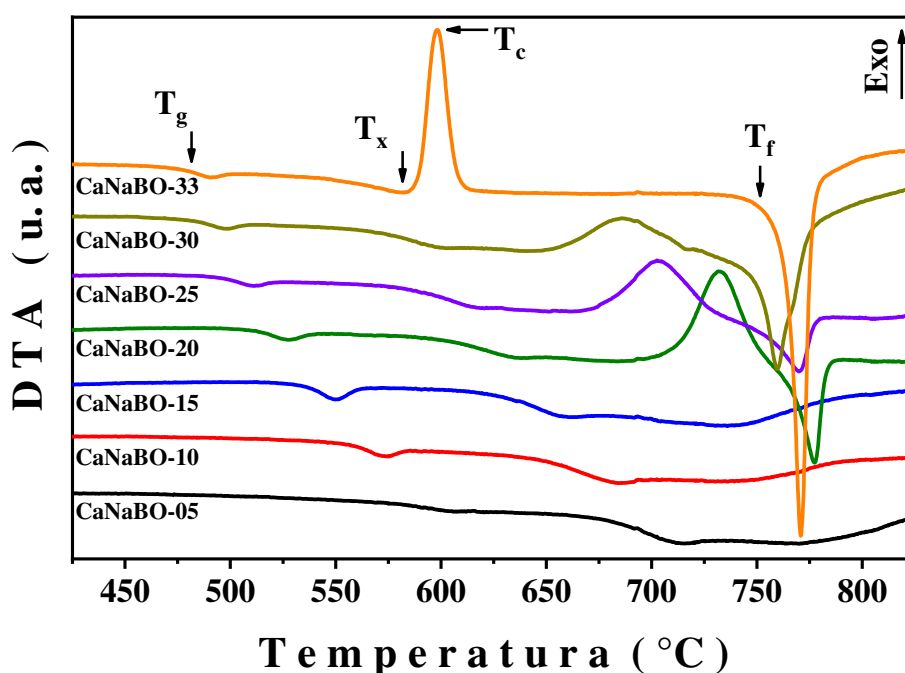


4.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os ensaios de análise térmica diferencial das amostras revelaram perfis que identificam os principais eventos de transições térmicas ocorridos durante o aquecimento das composições sintetizadas. As curvas de DTA, apresentadas na Figura 12, mostram como as variações nas concentrações dos óxidos modificadores afetam a posição e intensidade dos picos de

cristalização, sugerindo mudanças estruturais significativas no material à medida que as proporções dos componentes são ajustadas. É possível observar que o aumento da concentração de Na_2O provoca várias alterações nas propriedades térmicas dos materiais. Nota-se uma mudança endotérmica significativa da linha de base entre 470 °C e 600 °C para todas as amostras, o que está associado à transição vítrea. A temperatura T_g diminui gradualmente com o aumento de Na_2O , sugerindo que uma menor energia térmica é necessária para essa transição. Esse comportamento pode estar relacionado a alterações na estrutura da rede vítrea, à medida que a substituição de CaO por Na_2O afeta as interações internas do vidro. Também é possível notar que as concentrações mais elevadas de Na_2O levam a um aumento da propensão à cristalização, como observado nas curvas para $x = 20$ a 33,5 em mol [65,66,166,167].

Figura 12 - Perfis de Análise Térmica Diferencial registrados durante o aquecimento para todas as composições sintetizadas.



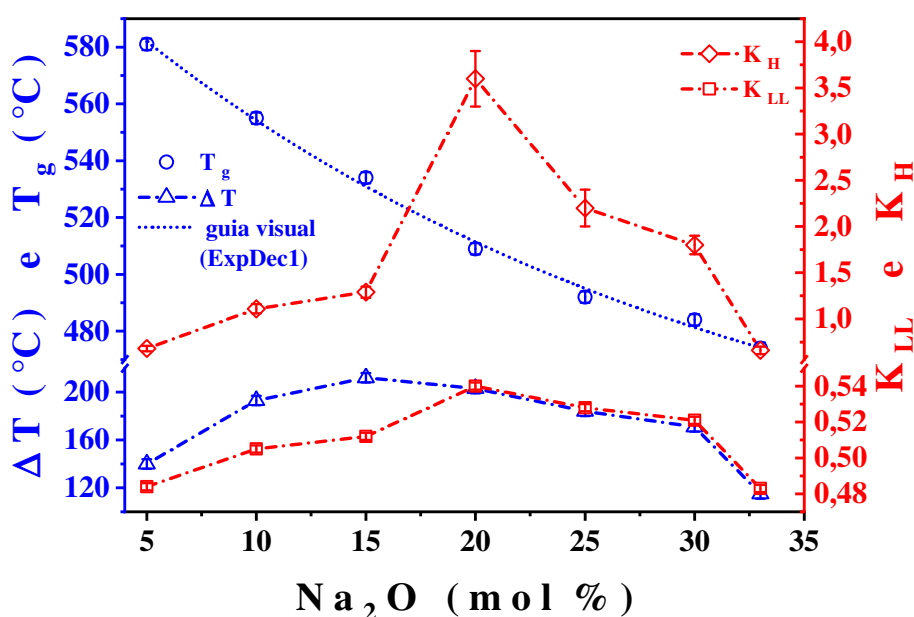
A partir das curvas DTA, foram determinadas as temperaturas associadas às transições vítrea (T_g), de cristalização (T_x), de fusão (T_f) e o pico máximo de cristalização (T_c). Os valores das temperaturas dos eventos térmicos estão listados na Tabela 3, que também apresenta a diferença ΔT e os parâmetros de estabilidade térmica, K_H , K_W e K_{LL} . Esses parâmetros são importantes para avaliar a resistência das amostras frente à cristalização e o comportamento térmico ao longo do aquecimento, fornecendo uma visão abrangente sobre a estabilidade térmica das diferentes composições de $\text{CaNaBO-}x$.

A Figura 13 ilustra a variação dos parâmetros T_g , ΔT , K_{LL} e K_H em função da substituição do CaO por Na₂O, sendo possível notar um decaimento exponencial de T_g . Também é possível inferir que entre as composições estudadas, aquela que demonstra a maior estabilidade térmica contra a devitrificação e facilidade de formação vítrea é a CaNaBO-20. Apesar dos altos valores de ΔT para todas as amostras, verifica-se que adições de Na₂O maiores que 20 % em mol torna a composição menos estável, com um pico de cristalização bastante proeminente e a verificação empírica de uma maior higroscopicidade.

Tabela 3 - Valores das temperaturas dos eventos térmicos, T_g , T_x , T_c e T_f , para as composições CaNaBO- x , em conjunto com os parâmetros térmicos ΔT , K_H , K_W e K_{LL} . Os valores acompanhados por um asterisco foram difíceis de determinar devido a um sinal DTA bastante tênue, mas são apresentados para fins de completude.

Composições	Parâmetros Térmicos							
	T_g (± 2 °C)	T_x (± 2 °C)	T_c (± 2 °C)	T_f (± 2 °C)	ΔT (± 4 °C)	K_H	K_W (± 0.004)	K_{LL} (± 0.002)
CaNaBO-05	581	721*	732*	928*	140	$0,68 \pm 0,03$	0,117	0,484
CaNaBO-10	555	748*	796*	922*	193	$1,11 \pm 0,05$	0,162	0,505
CaNaBO-15	534	746*	790*	910*	212	$1,29 \pm 0,06$	0,179	0,512
CaNaBO-20	509	712	732	768	203	$3,6 \pm 0,3$	0,195	0,540
CaNaBO-25	492	676	703	758	184	$2,2 \pm 0,2$	0,178	0,528
CaNaBO-30	484	655	686	751	171	$1,8 \pm 0,1$	0,167	0,521
CaNaBO-33	474	589	598	764	115	$0,66 \pm 0,04$	0,111	0,483

Figura 13 - Valores dos parâmetros térmicos T_g , ΔT , K_{LL} e K_H dos vidros CaNaBO- x em função da porcentagem molar de Na₂O. As linhas tracejadas servem como referência visual.



A diferença na eficiência dos íons Na^+ e Ca^{2+} como modificadores de rede vítrea se deve à sua natureza química. Enquanto o Na^+ , por ser monovalente, altera a rede de forma menos eficiente, o Ca^{2+} , divalente, contribui para uma estrutura mais coesa. À medida que a concentração de Na_2O aumenta, ocorre a ruptura de ligações estruturais mais fortes, antes estabilizadas pelo Ca^{2+} , o que resulta em uma diminuição progressiva da temperatura de transição vítrea. De forma comparativa, esse comportamento também é observado em sistemas contendo Li_2O , o que sugere que tanto o Na^+ quanto o Li^+ afetam a rede vítrea de maneira semelhante, reduzindo a coesão estrutural e facilitando a transição vítrea [38,39]. No entanto, apesar dessa tendência comum, as diferenças entre os dois sistemas são notáveis. A mobilidade iônica do Li^+ em vidros boratos é significativamente maior que a do Na^+ . Isso implica que, embora ambos os íons reduzam a T_g , o Li^+ parece induzir uma desordem maior na estrutura vítrea [39].

4.4 Espectros de absorbância no ultravioleta-visível (UV-Vis)

Conforme discutido na Seção 4.1, as matrizes vítreas CaNaBO-x apresentam características visuais de transparência semelhantes, com boa transmitância na região visível, conforme mostrado na Figura 10(a), condizente com os resultados de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis). A Figura 14 exibe os espectros de transmitância percentual, $T(\%)$, que evidenciam uma transparência significativa na região do UV para todas as composições estudadas. O quartzo foi utilizado como referência, apresentando transmitância acima de 90 %, servindo como padrão específico para o espectrômetro empregado.

Analisando os espectros de transmitância da Figura 14, observa-se que, para comprimentos de onda entre 342 nm e 1000 nm, a transmitância das amostras permanece acima de 80 %, conforme destacado no detalhe ampliado da região de corte UV. Na Tabela 4, são destacados os pontos de interseção de 80 % de transmitância com os respectivos comprimentos de onda para cada amostra, sendo que a transmissão continua a diminuir até atingir o comprimento de onda de corte ($\lambda_{cut-off}$), com valores abaixo de 190 nm. Vale destacar um pequeno ganho na transparência das amostras na região do UV com o aumento da concentração de Na_2O nas composições. Entretanto, o aumento de Na_2O também resulta em ligeiro aumento na higroscopicidade, levando as amostras $x = 30$ e 33 a se tornarem opacas de forma gradual quando expostas à umidade do ambiente, o que exige cuidados no manuseio e armazenamento.

Figura 14 - Espectros de transmitância no ultravioleta-visível para os vidros CaNaBO- x , com detalhe ampliado da região de corte UV e comparação com o espectro de transmitância do quartzo como referência e linha de base.

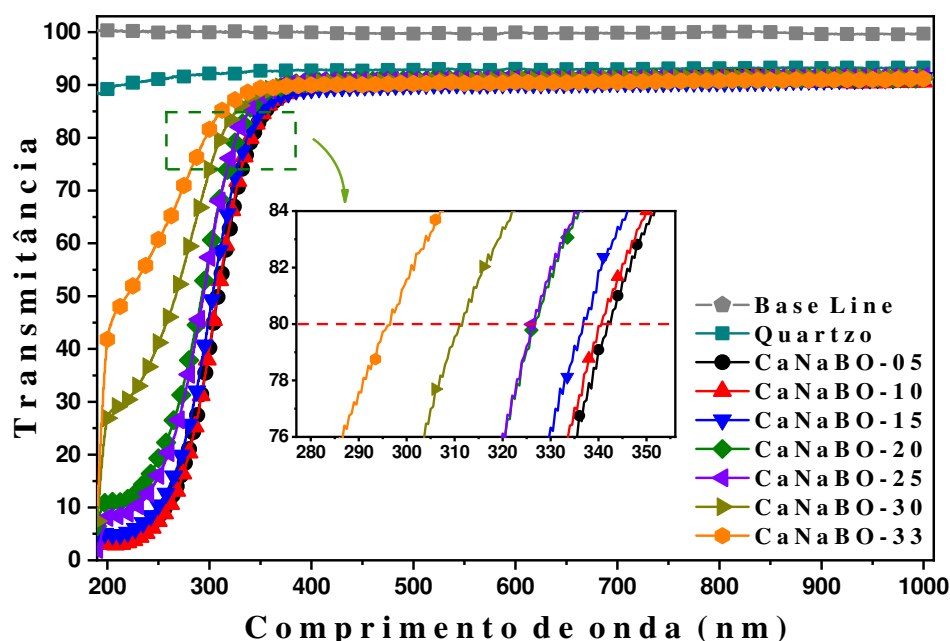


Tabela 4 - Transmitância $T = 80\%$ para as amostras CaNaBO- x em seus respectivos comprimentos de ondas na interseção.

Amostras	$\lambda (\pm 1 \text{ nm})$ para $T = 80\%$
CaNaBO-05	342
CaNaBO-10	341
CaNaBO-15	337
CaNaBO-20	327
CaNaBO-25	326
CaNaBO-30	312
CaNaBO-33	297

4.5 Caracterização elétrica por espectroscopia de impedância (EI)

As medições elétricas seguiram alguns critérios experimentais. Um primeiro ponto a ser destacado é que as amostras foram acondicionadas no forno uma de cada vez. No entanto, com um controle de temperatura bastante preciso, a reprodutibilidade das isotermas em diferentes processos de aquecimento e resfriamento realizados durante o trabalho foi mantida, como apontado pelos dados da Tabela 1. Medidas isotérmicas foram adotadas para evitar gradientes térmicos e a interferência de processos de condução térmica e respeitaram inicialmente o limite

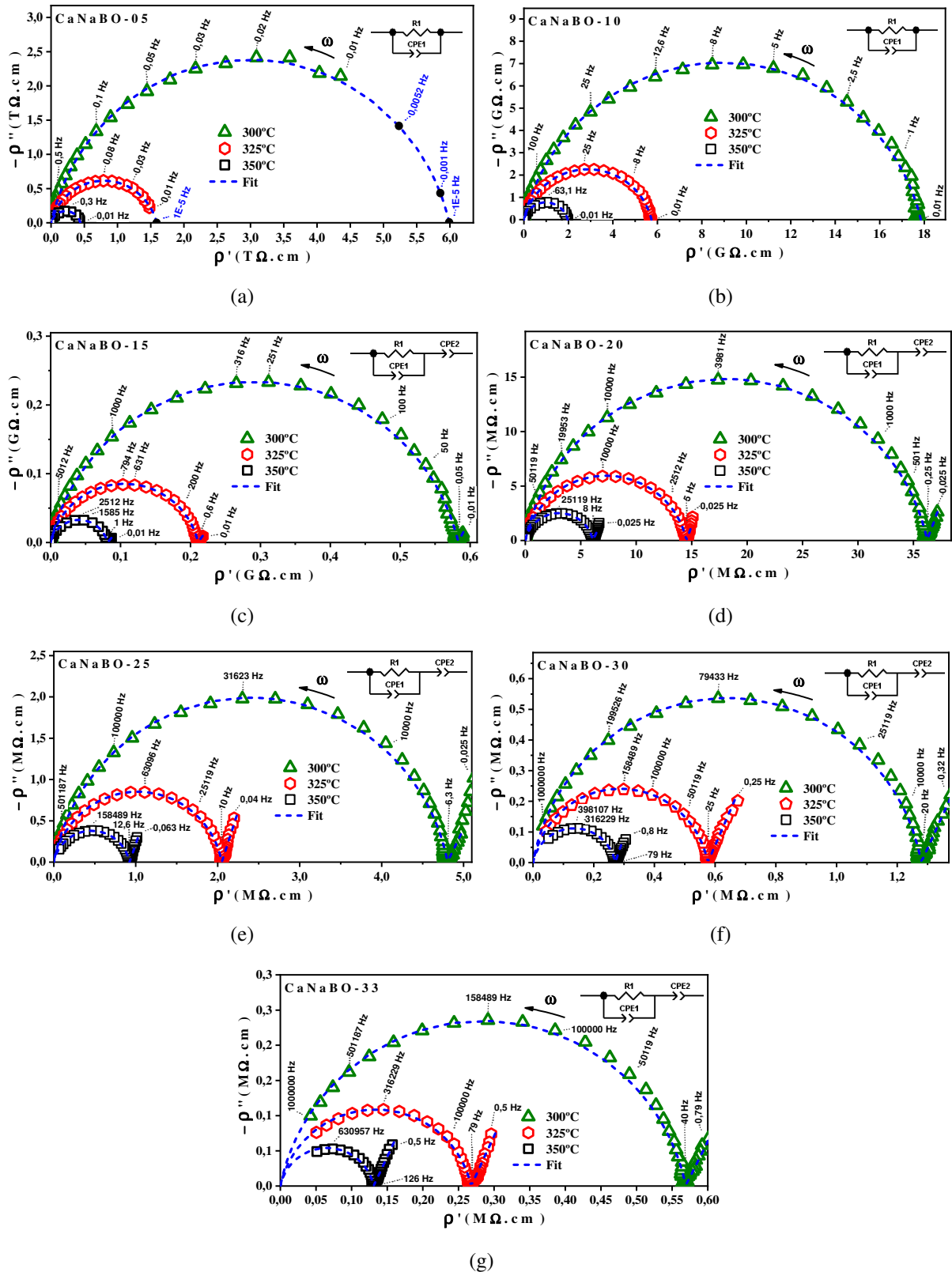
máximo de temperatura de cerca de 10 °C abaixo da temperatura de transição vítrea, assegurando a integridade da amostra ao longo das medições [1,2,3,99].

Após alguns ensaios verificou-se uma degradação do eletrodo de ouro, sendo necessário fazer outra restrição das temperaturas máximas as quais as amostras eram submetidas. Neste ponto destaca-se que a estabilidade dos filmes de ouro é um ponto crítico para garantir a precisão nas medições elétricas. Sabe-se que a partir de aproximadamente 142 °C (415 K), pode-se observar o início da desintegração desses filmes, resultando, com o tempo, na formação de pequenos vazios que interrompem a continuidade da corrente elétrica no material [171]. Em temperaturas mais elevadas, entre 327 °C (600 K) e 380 °C (653 K), especialmente em medições prolongadas, essa degradação pode se intensificar, sendo fortemente desaconselhado extrapolar para essas condições [172,173]. Além disso, diversos estudos relatam que, acima de 400 °C, começam a surgir precipitações, agravando ainda mais a desuniformidade do filme de ouro [174]. Esse processo de degradação, ao avançar, acaba comprometendo a aderência do filme de ouro, que deixa de ser uma camada contínua e uniforme. O que antes era uma superfície estável se transforma em pequenas partículas isoladas, impactando diretamente a condutividade e a homogeneidade do eletrodo. Como resultado, a precisão das medições elétricas fica comprometida, uma vez que o comportamento elétrico do sistema passa a ser influenciado por essas irregularidades [175,176]. Diante dessas observações, embora o forno tivesse a capacidade de atingir 500 °C, as medições foram limitadas a temperatura máxima de 425 °C visando garantir a integridade do eletrodo, preservando as condições ideais para as medições.

4.5.1 Avaliação pelo espectro de impedância de Nyquist

A Figura 15 apresenta o espectro de impedância de Nyquist, em termos de resistividade complexa, para as amostras contendo 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 33 % em mol de Na₂O, nas temperaturas de 300, 325 e 350 °C. Com a adição de sódio na estrutura, verificamos uma menor resistividade elétrica devido à maior mobilidade dos íons Na⁺ em comparação aos íons Ca²⁺, podendo-se inferir também uma maior desordem da rede vítrea [1,3,135]. Dessa forma, esses vidros óxidos tendo a condução elétrica por meio de íons alcalinos, são comumente denominados como condutores iônicos [2,44,134]. Analisando os diagramas experimentais de impedância no conjunto dos gráficos das amostras, verificou-se, na evidência dos resultados, um único mecanismo de relaxação elétrica, com a formação de um único arco semicircular em todo o intervalo de temperatura e frequências medidas, com uma leve descentralização do semicírculo decorrente da progressão do acréscimo de Na₂O e de temperatura.

Figura 15 - Diagrama de Nyquist em termos da resistividade complexa ($-\rho''$ vs ρ') para as temperaturas de 300, 325 e 350 °C, das amostras: (a) CaNaBO-05, (b) CaNaBO-10, (c) CaNaBO-15, (d) CaNaBO-20, (e) CaNaBO-25, (f) CaNaBO-30, (g) CaNaBO-33, com indicação do sentido do crescimento da frequência, ω , e representação do circuito equivalente com ajuste (*fitting*) para cada medida.



Essa formação de um único arco é uma característica típica de espectros obtidos para vidros homogêneos, apresentando uma resistividade característica dos vidros óxidos contendo íons alcalinos, a qual diminui à medida que a temperatura aumenta, conforme indicado em diversas outras referências [37,38,45,65,134]. Em baixas frequências, os espectros das amostras na Figura 15(a-b) não apresentam, como observado na Figura 15(c-g), uma segunda contribuição na forma de uma dispersão linear. Isso ocorre porque não foi possível realizar medições em frequências menores do que 0,01 Hz devido às limitações do tempo experimental disponível. Nesse contexto, o semicírculo pontilhado que auxilia na análise é uma simulação matemática, obtida por meio do ajuste dos dados utilizando o software comercial *ZView*.

Esse ajuste considera apenas a parte do circuito paralelo $R_1 \parallel CPE_1$, definido pela Equação (25). Quando aplicável, o circuito série CPE_2 corresponde a elementos que não estão diretamente relacionados à amostra, referindo-se, principalmente, à contribuição dos demais componentes do circuito, principalmente a resposta dos eletrodos. Esse componente adicional é responsável pela inclinação observada antes do início do semicírculo (em termos de frequência).

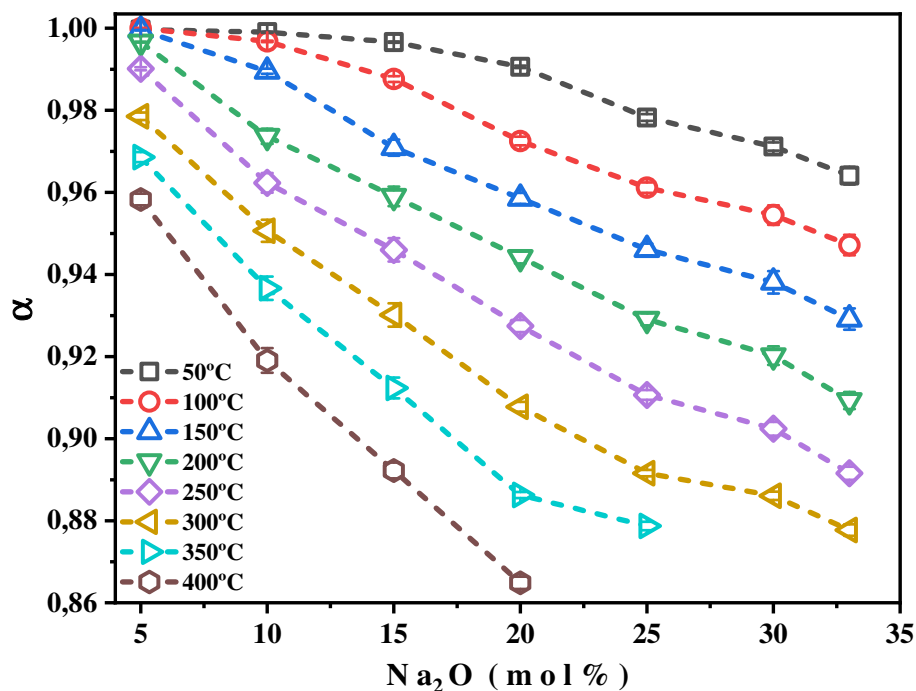
Ao considerar a resistividade elétrica no limite de frequência tendendo a zero, $\rho'(\omega \rightarrow 0)$, é possível observar os valores aproximados de resistividade para as composições CaNaBO-05 e CaNaBO-33 (nos extremos inferior e superior da concentração de Na₂O), nas temperaturas de 300, 325 e 350 °C. Para o extremo inferior de Na₂O ($x = 5$), os valores aproximados de $\rho'(\omega \rightarrow 0)$ são $5 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, $2 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ e $4 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente. Já para o extremo superior de Na₂O ($x = 33$), as resistividades são $6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$; $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ e $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, nas mesmas temperaturas.

Ao utilizar a temperatura de 300 °C como referência, pode-se notar que a resistividade diminui aproximadamente sete ordens de grandeza entre as composições CaNaBO-05 e CaNaBO-33, indicando um aumento importante da condutividade elétrica com o aumento de Na₂O. Para uma comparação adicional, uma amostra sem sódio ($x = 0$), reportada na literatura por Pimentel [65], apresenta resistividade estimada a 300 °C de $\rho'(\omega \rightarrow 0) = 2 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Comparando este valor com a amostra com $x = 33$, verifica-se uma redução de resistividade em cerca de 10 ordens de grandeza, o que destaca o impacto significativo da adição de sódio na estrutura vítrea e na mobilidade iônica, resultando em uma maior condutividade elétrica.

Na Seção 2.7, discutiu-se que os vidros possuem uma estrutura não-cristalina, formada por micro heterogeneidades químicas que se distribuem de forma desordenada. Essa característica impede que o material se comporte como um circuito ideal, resultando em uma descentralização observável em diagramas de impedância [45,65]. Devido à falta de ordem

atômica em escalas médias e longas, o semicírculo de impedância se achata, ou seja, seu centro passa a se localizar abaixo do eixo real nos diagramas de Nyquist [65]. Os valores do expoente de dispersão, α , foram encontrados a partir do ajuste pela Equação (25), e estão ilustrados na Figura 16 para as temperaturas de 50 a 400 °C.

Figura 16 - Expoente de dispersão, α , para temperaturas de 50 a 400 °C em função da composição das amostras estudadas.

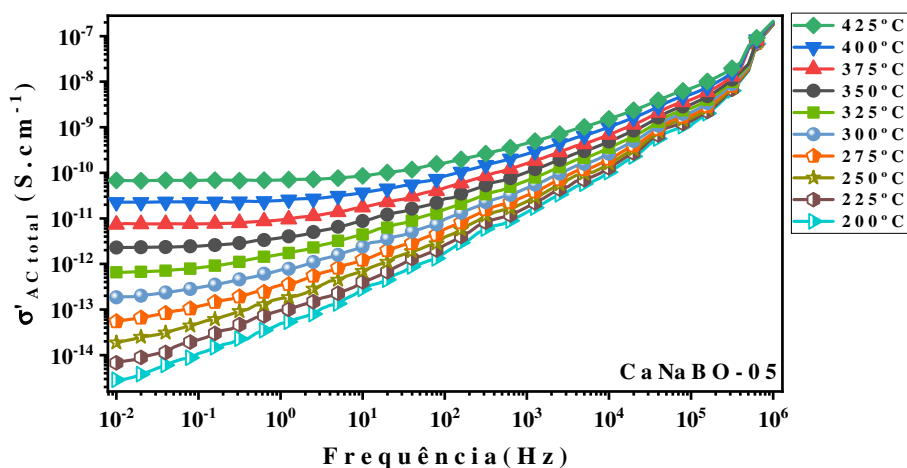


O gráfico confirma que α diminui progressivamente com o aumento da temperatura e da concentração de Na₂O nas amostras, refletindo a dispersão do fator. Para a amostra com concentração de 5 % em mol de Na₂O, α se mantém próximo de 1 em temperaturas mais baixas, no entanto, a redução deste parâmetro se torna mais pronunciada acima de 200 °C. As curvas do gráfico são aproximadamente paralelas, sugerindo uma relação contínua entre a concentração do modificador, a temperatura e o expoente de dispersão, α . Em resumo, o gráfico demonstra que o aumento tanto da concentração quanto da temperatura intensifica a desordem na estrutura vítrea, evidenciada pela redução progressiva de α e o impacto do modificador no comportamento elétrico das amostras. Essa descentralização dos semicírculos é um indicativo claro do aumento da heterogeneidade estrutural, e, conseqüentemente, da complexidade da relaxação elétrica dentro do material [3,37,38,45,65,114,134].

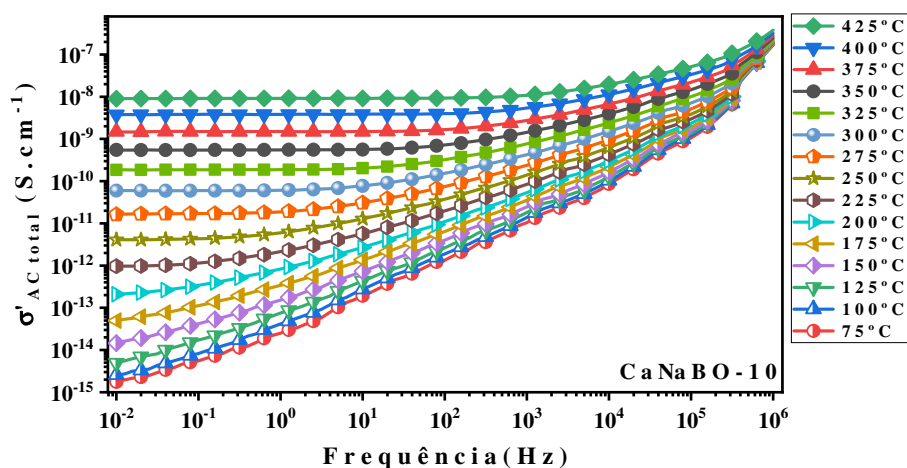
4.5.2 Avaliação pela dispersão da condutividade elétrica

Em continuidade à análise das propriedades elétricas, após a observação da descentralização dos semicírculos de Nyquist, que reflete a heterogeneidade da rede vítrea, passa-se à análise da parte real da condutividade AC. Os resultados das medidas de dependência entre a parte real da condutividade AC total e a frequência para as composições CaNaBO- x , em um intervalo de temperaturas que varia de 50 a 425 °C, são apresentados na Figura 17 com variações específicas conforme o comportamento de cada amostra. As amostras com $x = 5$ e $x = 10$, por apresentarem menor condutividade, tiveram suas regiões de interesse iniciadas em temperaturas de 200 °C e 75 °C, respectivamente. Já para as amostras com $x = 30$ e $x = 33$, que exibiram maior condutividade, as leituras foram limitadas a 400 °C e 375 °C, respectivamente.

Figura 17 - Gráficos da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para as amostras CaNaBO- x , em diferentes intervalos de temperatura.

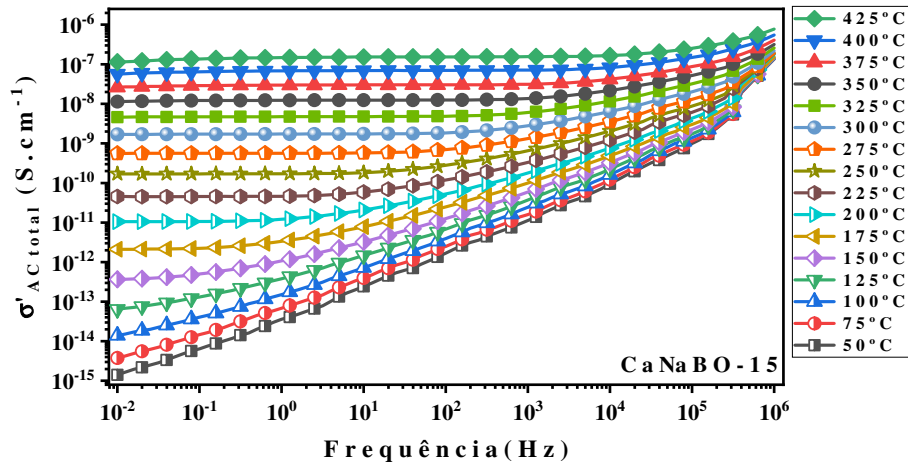


(a)

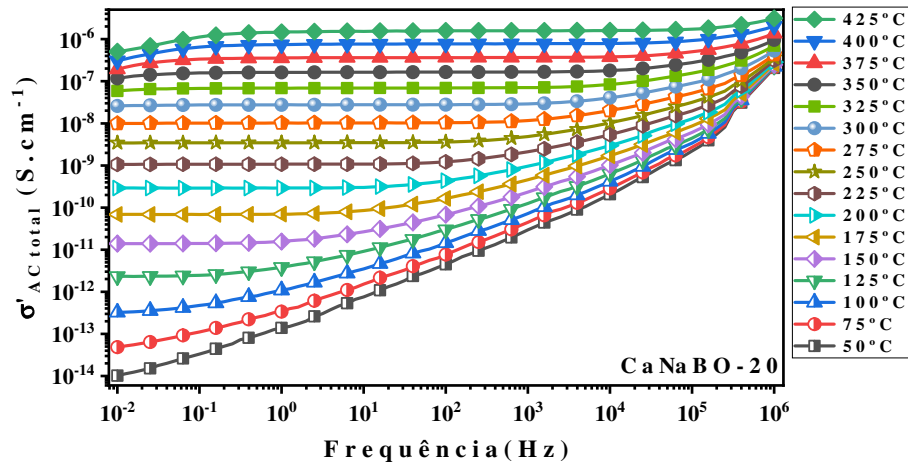


(b)

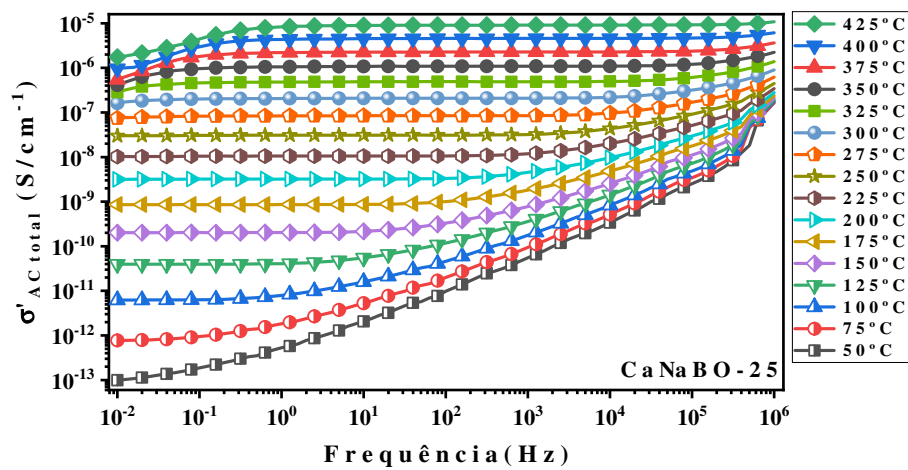
Figura 17 - Gráficos da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para as amostras CaNaBO- x , em diferentes intervalos de temperatura.



(c)

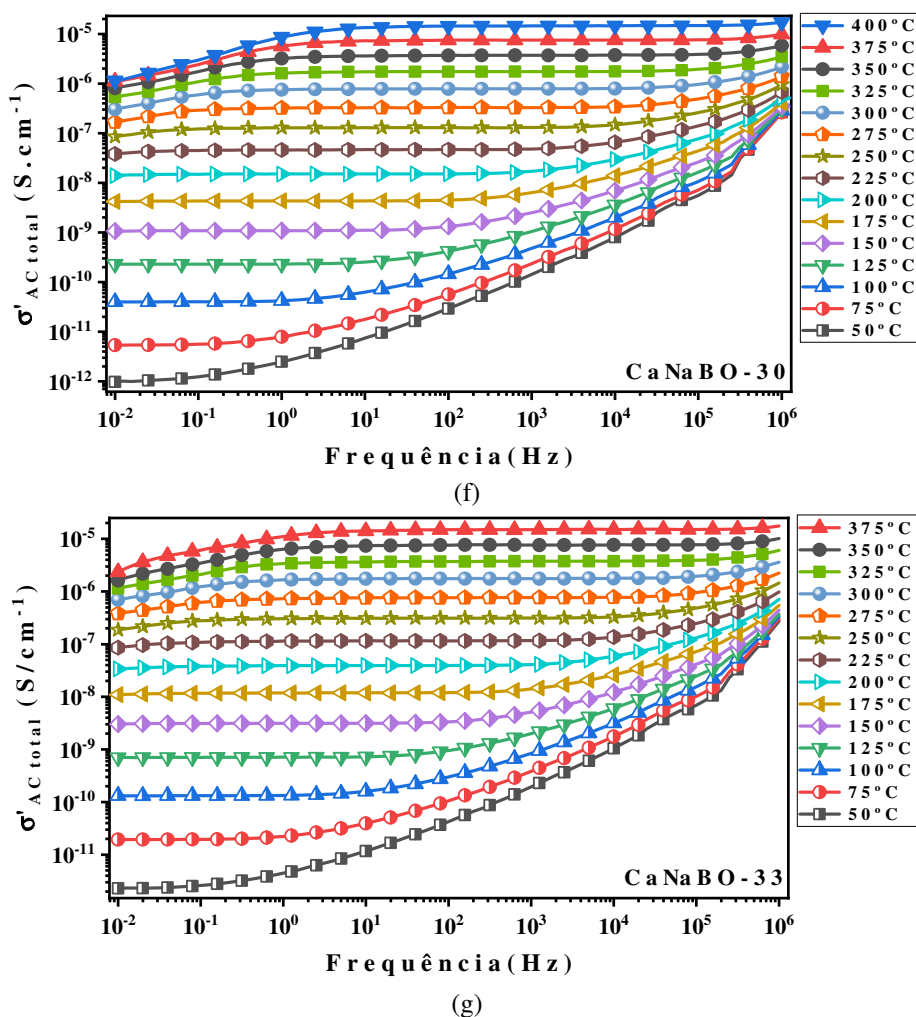


(d)



(e)

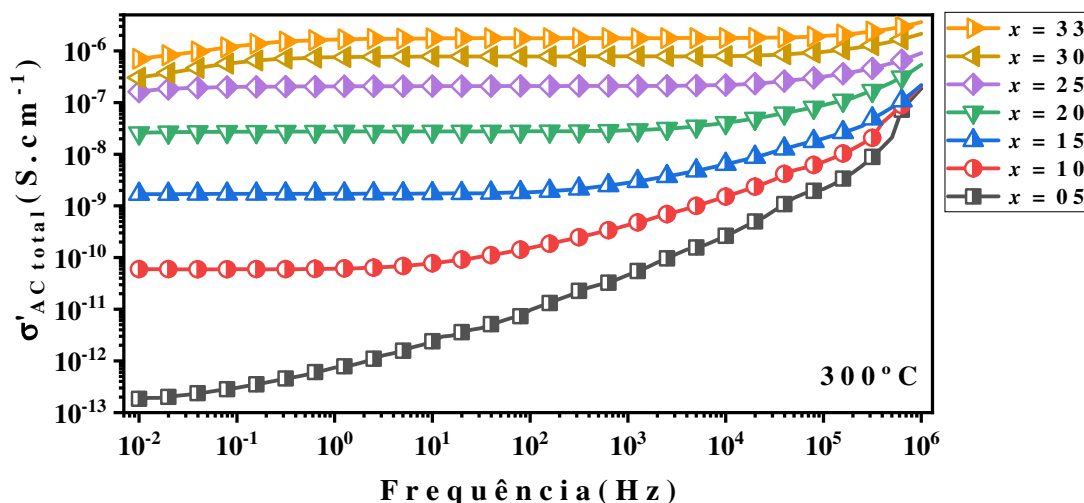
Figura 17 - Gráficos da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para as amostras CaNaBO- x , em diferentes intervalos de temperatura.



Nos estudos realizados com as composições CaNaBO- x a condutividade AC total foi medida em um amplo espectro de frequências (10^{-2} a 10^6 Hz) e em diferentes faixas de temperatura, permitindo uma análise detalhada do comportamento de condução iônica. O foco principal foi examinar como a substituição gradual de cálcio por sódio afeta a mobilidade iônica e, conseqüentemente, a condutividade, além do impacto das variações de temperatura em cada composição. Nesta subseção será feita a avaliação da dispersão composicional e da dispersão térmica da condutividade. A dispersão térmica pode ser analisada ao longo de um amplo intervalo de temperaturas, com incrementos de 25 °C, abrangendo todas as composições estudadas. Já a dispersão composicional reflete as variações na condutividade AC total entre as diferentes composições de CaNaBO- x . Estas análises permitem uma compreensão detalhada de como o comportamento condutivo do sistema evolui, tanto em função da temperatura quanto da composição iônica, fornecendo uma visão ampla e precisa das propriedades de condução iônica no sistema CaNaBO.

Inicialmente, considerando todas as composições sob análise e as diferenças de quase 10 ordens de grandeza nos valores de $\sigma'_{AC\ total}$, como indicado na Figura 17, é necessário fazer uma seleção dos dados para uma melhor compreensão dos resultados. A Figura 18 traz os valores de $\sigma'_{AC\ total}$ para todas as composições CaNaBO- x na temperatura de 300 °C para fins de comparação. Note que a dispersão composicional da condutividade se refere ao distanciamento das curvas de condutividade AC total quando diferentes composições de CaNaBO ($x = 5$ a $x = 33$) são comparadas em uma mesma temperatura. Esse fenômeno é bem ilustrado na figura, com as diferentes composições exibindo condutividades significativamente diferentes quando medidas em uma mesma temperatura.

Figura 18 - Gráfico da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência das amostras CaNaBO- x na mesma temperatura de 300 °C.



Esse distanciamento entre as curvas de condutividade reflete o impacto direto da composição na mobilidade iônica e na eficiência dos saltos. As composições mais ricas em cálcio apresentam condutividade menor porque o cálcio cria uma rede estrutural mais rígida, com maior resistência ao movimento iônico. Em contrapartida, à medida que o cálcio é substituído pelo sódio, a estrutura se torna menos rígida, permitindo que os íons de sódio se movimentem mais facilmente e conduzam carga de maneira mais eficiente.

Com composições ainda mais ricas em sódio, como CaNaBO-30 e CaNaBO-33, a condutividade AC atinge valores máximos em quase todas as faixas de temperatura, especialmente acima de 300 °C. Nessas composições, a substituição de cálcio por sódio leva a um sistema no qual o sódio se torna o principal condutor iônico, devido à sua maior mobilidade. Enquanto o cálcio restante desempenha um papel estabilizador na estrutura vítrea, o sódio domina o processo de condução, resultando em um aumento expressivo na condutividade,

especialmente com a elevação da temperatura. Esse fenômeno de dispersão composicional indica que a condutividade não segue uma simples regra de mistura entre os cátions alcalinos. A substituição de cálcio por sódio não provoca uma mudança proporcional na condutividade. A presença de cátions distintos influencia tanto a mobilidade dos íons quanto a estrutura do vidro, criando um comportamento complexo em que a condutividade é significativamente afetada pelas interações entre os diferentes íons.

A comparação das amostras de CaNaBO em 300 °C mostra uma clara influência da concentração de sódio na condutividade DC. A amostra com $x = 33$ apresenta a maior condutividade, $1,5 \times 10^{-6}$ S/cm, enquanto $x = 20$ exibe uma condutividade bem menor, $2,7 \times 10^{-8}$ S/cm. A amostra com $x = 5$ tem a menor condutividade, $1,6 \times 10^{-13}$ S/cm, demonstrando uma mobilidade iônica relativamente reduzida, comparado ao valor reportado por Tijaria et al. (2021) para o NaBO-20, que foi de aproximadamente 10^{-5} S/cm [128]. Embora seja esperado que o CaNaBO tenha uma condutividade menor que o NaBO, a amostra com $x = 33$ já não possui mais cálcio e apresentou condutividade DC da ordem de 10^{-6} S/cm. Essa diferença pode ser atribuída a variações na composição ou nos processos de fabricação da amostra. Mesmo dentro de sistemas de vidros semelhantes, fatores como a pureza dos materiais de partida, a metodologia de síntese e o controle de temperatura podem influenciar significativamente a condutividade iônica final.

Por outro lado, a dependência térmica da condutividade refere-se ao afastamento das curvas de condutividade AC total em função da temperatura para uma mesma composição, fenômeno que Elliott denomina de dependência térmica ativada [177]. O distanciamento das curvas de condutividade, à medida que as barreiras energéticas diminuem, facilita o movimento dos íons, resultando em um aumento logarítmico da condutividade com a temperatura, típico de materiais com condutividade ativada termicamente [3,76,177]. O crescimento acentuado em frequências elevadas reflete a maior dependência da mobilidade iônica e uma resposta linear típica de materiais vítreos desordenados [177].

À medida que a temperatura aumenta, ocorre um claro aumento na condutividade, especialmente nas frequências mais altas. Esse comportamento reflete o aumento na mobilidade dos íons no vidro, facilitado pela energia térmica adicional. Em temperaturas mais baixas, os íons têm seus movimentos mais restritos, resultando em menores valores de condutividade. Entretanto, conforme a temperatura se eleva, a energia disponível permite que os íons superem as barreiras energéticas e realizem saltos entre os sítios da rede vítrea, o que aumenta a condutividade. Esse comportamento é bem representado pela Lei de Potência de Jonscher, que descreve como a condutividade AC varia com a frequência em materiais desordenados.

A dispersão térmica reflete, assim, um processo dinâmico de aumento da mobilidade iônica com a temperatura, onde os íons, principalmente de sódio e cálcio, ganham maior liberdade para realizar saltos entre os sítios, resultando em um aumento contínuo da condutividade.

As amostras de $\text{CaNaBO-}x$ com menor concentração de sódio ($x \leq 10$) apresentaram condutividade relativamente baixa em todas as temperaturas, conforme indica a Figura 17. Isso se deve ao fato de que o cálcio, nessas composições, desempenha um papel predominante ao estabilizar a estrutura do vidro e criar barreiras energéticas mais elevadas. O cálcio, devido ao seu maior raio iônico e carga elétrica $2+$, possui menor mobilidade iônica em comparação com o sódio, resultando em condutividade reduzida. Em composições como CaNaBO-05 e CaNaBO-10 , a condutividade é ainda mais limitada em temperaturas mais baixas, começando a aumentar apenas a partir de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. À medida que a concentração de sódio aumenta ($x = 15$ a $x = 25$), observa-se um aumento gradual na condutividade AC. A maior mobilidade dos íons de sódio, com sua carga elétrica $1+$ e menor raio iônico, possibilita uma condução iônica mais eficiente, facilitando o processo de *hopping* entre os sítios energéticos da rede vítrea. Esse aumento na condutividade é ainda mais notável em temperaturas mais elevadas, quando o movimento dos íons se intensifica devido ao aumento da energia térmica disponível.

Faremos uma análise detalhada do gráfico da condutividade AC total, onde a distribuição da frequência em escala logarítmica desempenha um papel crucial na avaliação horizontal. Essa análise está fundamentada nas teorias de Jonscher, cujas equações e princípios foram detalhados na Subseção 2.8, com especial menção da Equação (40) e da Figura 6. Note que alguns detalhes importantes precisam ser destacados para uma interpretação precisa do comportamento da condutividade AC real. Na Figura 17, observamos que o gráfico pode ser dividido essencialmente em duas regiões principais, correspondentes ao comportamento DC e AC [112]. A região de baixa frequência, dominada pela condutividade DC, reflete a mobilidade limitada dos íons em baixas frequências, onde os efeitos de polarização e de barreiras energéticas são predominantes. Já a região de alta frequência, que caracteriza a condutividade AC, evidencia o aumento da mobilidade iônica e a eficiência dos saltos iônicos (*hopping*) entre os sítios energéticos da rede vítrea, comportamento típico em materiais desordenados [112].

Como um ponto divisor das regiões DC e AC, temos o ponto ω_p . Em baixas frequências, observa-se uma condutividade praticamente constante, conhecida como platô de condutividade DC, onde o movimento iônico ocorre a longas distâncias. O platô de condutividade é frequentemente explicado pelo Modelo de Relaxação de Saltos de Funke, relacionado ao modelo de relaxação de saltos (*Jump Relaxation Model*). De acordo com esse modelo, o

comportamento de longo alcance, característico da condutividade DC, representa saltos iônicos bem-sucedidos. Em contraste, na região de dispersão, os saltos iônicos tendem a ser saltos para frente e para trás, resultando em um comportamento dependente da frequência. Assim, o platô indica uma estabilização do transporte iônico, enquanto a dispersão sugere o processo de relaxação dos íons. A constância da condutividade nessa região indica que, para frequências baixas, a condutividade é pouco dependente da frequência. O platô da condutividade é visível no gráfico como uma linha horizontal que se mantém estável em uma ampla faixa de frequências [112].

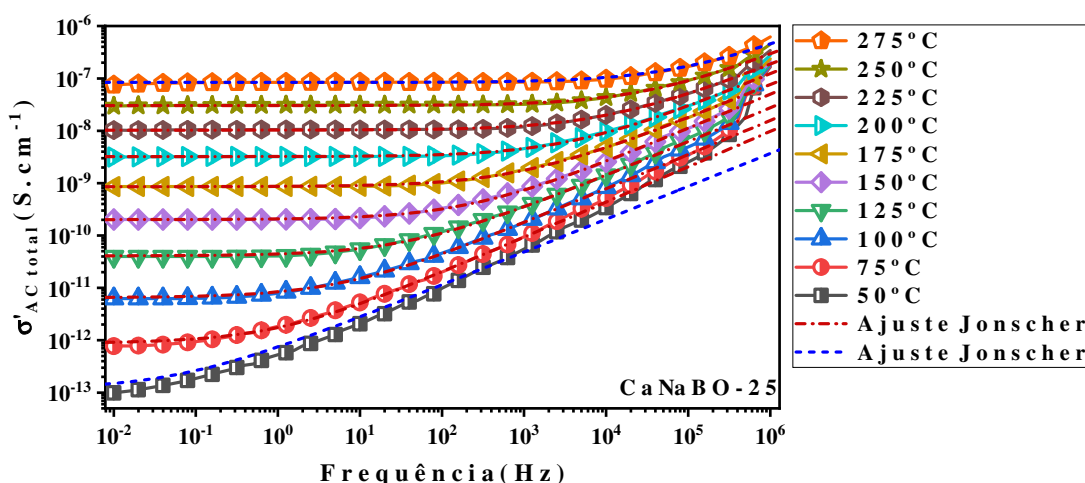
A temperatura também desempenha um papel crucial, aumentando o valor da condutividade à medida que ela sobe, pois, a mobilidade dos íons se intensifica com o aquecimento. Se traçarmos uma linha imaginária conectando todos os pontos ω_p , podemos ter uma visão clara da divisão entre as regiões DC e AC no gráfico. A partir do ponto de transição, temos a condutividade AC, que reflete a mudança no comportamento do transporte iônico. Aqui, os íons não conseguem mais realizar saltos de longas distâncias com sucesso. Em vez disso, começam a oscilar entre diferentes posições de equilíbrio, resultando em uma dependência clara da condutividade em relação à frequência. A temperatura também influencia essa transição: com temperaturas mais altas, o ponto de transição se desloca para frequências mais elevadas, indicando o aumento da mobilidade iônica.

Ao introduzir um material dielétrico como o vidro entre as placas de um capacitor, a distribuição de cargas nas superfícies das placas é modificada pela presença de cargas de polarização no material. Isso afeta diretamente as medições de capacitância, que geralmente aumentam, e também pode intensificar as perdas dielétricas, especialmente em frequências mais baixas, onde os efeitos de interface são mais pronunciados [3]. Nas frequências mais baixas, os efeitos de interface entre o vidro e os eletrodos se tornam perceptíveis. A interface adiciona resistência, o que diminui a condutividade efetiva, visível como uma ligeira queda na condutividade no gráfico, especialmente em temperaturas mais elevadas, onde a interação entre os íons e os eletrodos é mais significativa. Em contrapartida, em frequências mais altas, a influência da interface diminui e a condutividade passa a refletir apenas o comportamento do volume do material. A condutividade DC da interface é observada na parte inferior do gráfico, em frequências muito baixas, onde o transporte iônico é impactado pela interação entre o material vítreo e os eletrodos. Essa condutividade apresenta uma leve variação em comparação com a condutividade DC no volume do vidro, que ocorre em frequências ligeiramente mais altas. A condutividade DC no volume do vidro, por sua vez, é estável e não sofre interferências externas, sendo puramente dependente do movimento dos íons dentro da estrutura vítrea [112].

A partir da amostra com $x = 15$, a condutividade DC da interface começa a ser perceptível a 425 °C. Para $x = 33$, esse efeito já é notado a partir de 175 °C, e se intensifica conforme a temperatura aumenta, acompanhando o aumento da concentração de íons.

A Figura 19 traz novamente as respostas de condutividade do sistema CaNaBO-25, porém, a indicação do ajuste pela Lei de Potência de Jonscher permite observar com clareza o declínio da condutividade devido ao efeito de interface. Essa variação condutiva se torna evidente durante o processo computacional considerando apenas um modelo simples e provoca desvios nos parâmetros do ajuste realizado. Na Figura 19, este efeito é observado de forma bem discreta, destacando a importância de considerar essas interferências ao interpretar os dados, para garantir que o comportamento observado seja intrínseco ao material, e não devido às limitações do sistema.

Figura 19 - Gráfico da dependência da condutividade AC real total, $\sigma'_{AC\ total}$, em função da frequência para a amostra CaNaBO-25, em diferentes intervalos de temperatura, com ajuste pela Lei de Potência de Jonscher.



Pelos motivos acima citados, os ajustes elencados na Figura 19 foram limitados ao intervalo de 50 a 275 °C, onde são incluídas as curvas de ajuste pela Equação (40), indicadas pelas linhas tracejadas. A limitação do intervalo de temperatura avaliado deve-se ao fato de termos três parâmetros de ajuste, σ_{DC} , A , e S , os quais devem ser avaliados conjuntamente, e de forma consistente, como será relatado mais adiante. As linhas vermelhas no gráfico representam o ajuste pela Lei de Potência de Jonscher, que descreve esse aumento da condutividade AC em função da frequência. As curvas tracejadas azuis também representam um ajuste, mas já no limite de aplicação prático considerando valores coerentes dos parâmetros.

À medida que tanto a temperatura quanto a frequência aumentam, a condutividade AC também se eleva, refletindo o comportamento típico de condução iônica. O gráfico revela um platô de condutividade DC nas frequências mais baixas, seguido por uma região de dispersão em frequências mais altas, onde a condutividade passa a aumentar de forma não linear. Note que, com base na Figura 18, que ilustra a condutividade AC em função da frequência para o sistema $\text{CaNaBO-}x$, podemos observar o mesmo comportamento característico de materiais iônicos em todas as composições, e limitações do intervalo de temperatura no qual é possível ajustar as curvas de condutividade também foram encontradas.

Em todas as amostras, o fenômeno de *Nearly Constant Loss* (perda quase constante) foi observado em altas frequências, onde as perdas dielétricas parecem se tornar independentes da frequência. Esse comportamento pode estar relacionado tanto à resposta do sistema de condução iônica quanto a interferências no sistema de medição, como efeitos parasitários [3]. Em frequências na ordem de 10^5 Hz, as perdas vibracionais provavelmente se tornam insignificantes. O aumento contínuo da condutividade AC pode sugerir a predominância da condução iônica, como descrito pela Lei de Potência de Jonscher, embora não se possa descartar a influência de artefatos do sistema de medição [127].

Não há evidências claras de absorção de energia vibracional, o que sugere que o aumento da condutividade possa estar relacionado aos mecanismos de condução elétrica do material, ou a limitações do sistema de medição. Além disso, em frequências elevadas, efeitos parasitários, como capacitâncias residuais dos cabos e eletrodos, podem ter afetado as medições, criando elementos que não refletem as propriedades intrínsecas do material. Essas capacitâncias parasitas podem ter causado um aumento anômalo da condutividade aparente, e a impedância dos eletrodos também parece ter influenciado os resultados, especialmente em vidros, cujas respostas podem ter sido alteradas pelas características dos eletrodos [3,85].

O ajuste pela Lei de Potência de Jonscher alinha-se bem aos dados experimentais em uma faixa relativamente grande de temperaturas, sugerindo que o mecanismo de condução iônica é predominante no comportamento da condutividade AC. Este ajuste segue a relação da Equação de Jonscher onde S é o expoente que descreve o comportamento dispersivo. Em temperaturas mais altas o ajuste de Jonscher revela uma curva mais acentuada, o que indica uma maior mobilidade iônica com o aumento da temperatura. Esse aumento na mobilidade também provoca um deslocamento da transição entre o platô de condutividade DC e a região de dispersão para frequências mais elevadas. Em contrapartida, em temperaturas mais baixas a transição ocorre em frequências menores, o que está de acordo com a redução da mobilidade iônica em temperaturas mais baixas. Nas baixas frequências, próximas a 10^{-2} a 10^0 Hz,

observa-se uma região de condutividade praticamente constante, correspondendo ao platô de condutividade DC, onde ocorre o transporte iônico de longo alcance.

Em baixas temperaturas, a condutividade DC apresenta valores bastante baixos, enquanto em temperaturas mais altas, o platô se eleva conforme esperado, devido à maior mobilidade dos íons. Em frequências superiores a 10^4 Hz, o comportamento de dispersão se torna predominante, e o aumento da condutividade AC com a frequência segue o ajuste de Jonscher. Este comportamento está associado aos saltos iônicos de curta distância e às oscilações dos íons dentro da matriz vítrea, típicos da condução AC nesses materiais.

De forma geral, a condutividade AC em função da frequência, para diferentes composições amostrais $x = 5$ a $x = 33$ e temperaturas, apresenta um aumento significativo com a substituição do Cálcio pelo Sódio. O ajuste pela Lei de Potência de Jonscher descreve de forma adequada o comportamento de dispersão da condutividade AC, com o modelo proposto se ajustando bem aos dados experimentais, confirmando que a condução iônica domina o processo. É importante destacar que a composição das amostras tem um papel importante na variação da condutividade em baixas frequências. Amostras com maior concentração de sódio, como aquelas com $x = 33$, apresentam condutividade significativamente maior nas baixas frequências, indicando uma maior mobilidade iônica devido ao aumento na concentração de íons (Na^+). Por outro lado, amostras com menor concentração de sódio, como $x = 5$, exibem condutividade consideravelmente menor. Os gráficos mostram claramente um platô de condutividade DC em frequências abaixo de 10^2 Hz para todas as amostras, sendo que os valores do platô aumentam com o aumento da concentração de sódio, refletindo o aprimoramento do transporte iônico de longo alcance.

Nas frequências mais altas, o comportamento de dispersão torna-se mais evidente, com a condutividade aumentando de maneira não linear à medida que a frequência cresce. Esse fenômeno, ajustado pela Lei de Jonscher, é atribuído aos saltos iônicos de curta distância que ocorrem nessas condições. As amostras com maior concentração de íons Na^+ ($x = 33$) novamente apresentam a maior condutividade em todas as frequências, sugerindo uma maior eficiência no mecanismo de condução iônica nessa composição.

Como mencionado acima, os três parâmetros de ajuste, σ_{DC} , A , e S , elencados pela Equação (40) devem ser avaliados conjuntamente, garantindo que o ajuste pelo Modelo de Jonscher seja efetivo. Por esta razão é preciso verificar o comportamento dos outros dois parâmetros de ajuste para além do valor de σ_{DC} . Assim, as Figura 20 e Figura 21 apresentam, respectivamente, a variação do expoente S e do fator A , em função da temperatura para todas as amostras $\text{CaNaBO-}x$, para as temperaturas nas quais foi possível encontrar uma coerência

entre estes parâmetros e o valor de σ_{DC} . Note que os valores de σ_{DC} serão apresentados na subseção 4.5.5, já que entre os três parâmetros este é o fator de maior interesse deste trabalho.

Figura 20 - Variações do expoente S da Lei de Potência de Jonscher em função da temperatura para todas as composições $\text{CaNaBO-}x$.

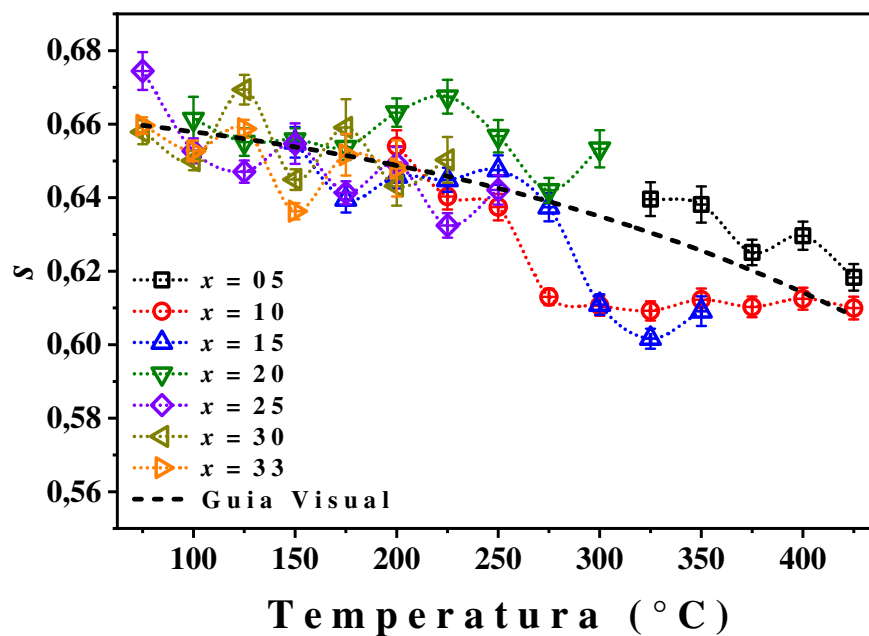
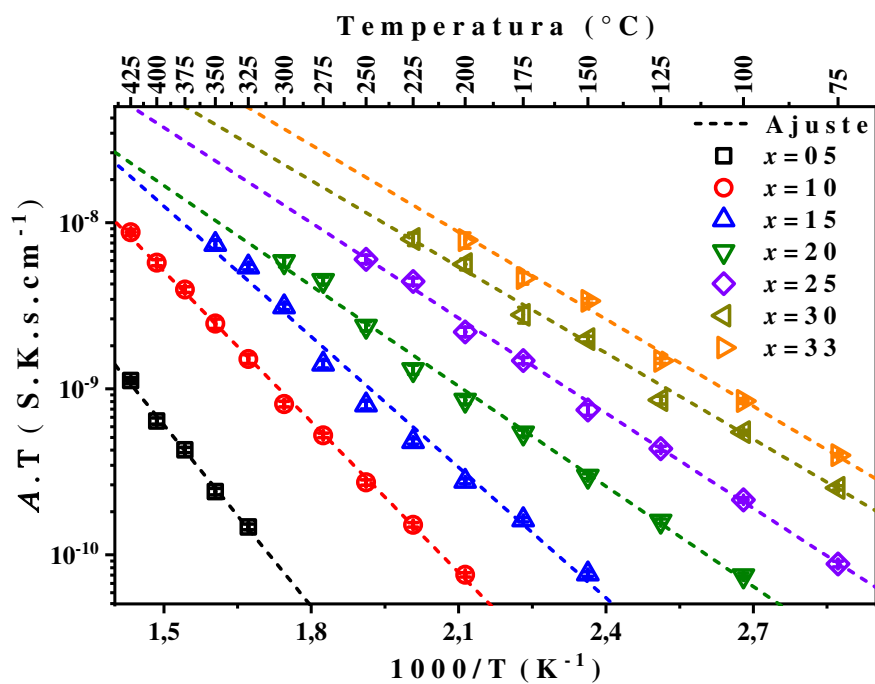


Figura 21 - Valores do produto do fator A da Lei de Potência de Jonscher pela temperatura em função do inverso da temperatura absoluta para todas as composições $\text{CaNaBO-}x$.



Em resumo, uma descrição simplificada do processo de ajuste computacional usado neste trabalho pode ser feita da seguinte maneira:

- i. avaliação comparativa do valor medido de condutividade em baixas frequências e o valores encontrados pelo ajuste usando circuitos equivalentes ($R_1 \parallel CPE_1$) e o ajuste de Jonscher. Neste caso, os valores de σ_{DC} não poderiam ser mais do que 5% discrepantes entre si, além de retornarem o comportamento do tipo Arrhenius;
- ii. avaliação do valor de S , o qual não poderia ser maior do que a unidade ou menor do que 0,5, considerando o caráter de condução iônica do material;
- iii. avaliação do valor de A , cuja dependência com a temperatura também deveria ser do tipo Arrhenius, sendo o parâmetro balizador para garantir a efetividade da convergência dos ajustes.

O expoente S variou entre aproximadamente 0,61 e 0,68, indicando uma variação não linear que sugere a presença de diferentes mecanismos de condução em diferentes intervalos de temperatura. Essa variação de S pode ser interpretada fisicamente como uma transição entre diferentes mecanismos de condução iônica. Valores de S próximos de 0,5 estão associados a mecanismos de condução por *hopping*, onde os íons saltam entre estados energéticos ou posições. Quando S se aproxima de 1, o comportamento de condução tende a ser relacionado à difusão ou à relaxação dipolar. Dessa forma, o expoente S não comporta de forma linear com a temperatura, apontando diferentes mecanismos de condução iônica, com uma transição em altas temperaturas para novos mecanismos, enquanto em temperaturas intermediárias o comportamento é mais uniforme e ajustado ao modelo de Jonscher.

Dois modelos teóricos são sugeridos para direcionar a discussão. Primeiramente, considera-se o Modelo de *Hopping* Correlacionado (CBH) que descreve a condução como resultado do salto de portadores de carga sobre barreiras de potencial, onde esses portadores interagem de maneira correlacionada. Neste modelo, o valor de S depende tanto da temperatura quanto da frequência. Em frequências e temperaturas baixas, S tende a se aproximar de 1, refletindo a maior dificuldade dos portadores de carga em superar as barreiras de potencial devido à baixa energia térmica. Conforme a temperatura aumenta, S diminui, aproximando-se de valores como 0,5, indicando que os portadores conseguem superar as barreiras mais facilmente com o aumento da energia térmica. Este comportamento é consistente com a

diminuição de S em altas temperaturas no gráfico da amostra CaNaBO-25, sugerindo uma transição para um mecanismo de condução facilitado.

Por outro lado, o Modelo de Relaxação de Saltos (JRM), proposto por Funke, complementa essa análise ao descrever a condução como uma combinação de saltos bem-sucedidos entre diferentes posições e um processo de relaxação, no qual os íons que não completam os saltos retornam à sua posição original. O expoente S varia de acordo com a eficiência desses saltos e a frequência. Em temperaturas e frequências elevadas, S tende a ser mais baixo, próximo de 0,5, refletindo o sucesso dos saltos.

Em temperaturas e frequências mais baixas, S se aproxima de 1, indicando que muitos íons não completam os saltos, o que pode explicar o aumento de S em baixas temperaturas no gráfico do CaNaBO-25. Esses dois modelos, CBH e JRM, são complementares e ajudam a explicar a variação não linear do expoente S com a temperatura, observada nas amostras. A variação de S sugere uma combinação de mecanismos de *hopping* correlacionado em baixas temperaturas, onde as barreiras de potencial limitam a condução, e de relaxação de saltos em altas temperaturas, onde a maior energia térmica facilita a condução. Esse comportamento explica as transições observadas no gráfico, revelando como diferentes mecanismos de condução iônica dominam em diferentes faixas de temperatura e frequência.

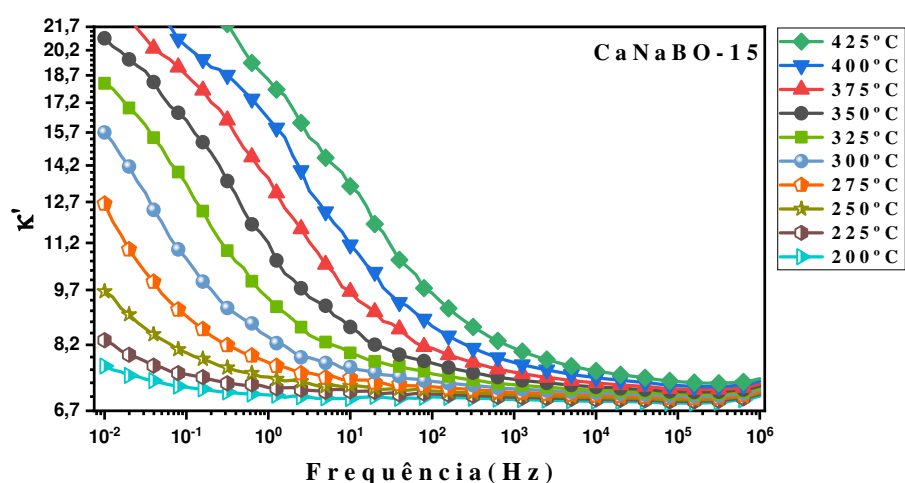
4.5.3 Avaliação pela dispersão da constante dielétrica

Concluída a análise da resposta de condução elétrica das amostras de CaNaBO- x , inicia-se a investigação das suas propriedades dielétricas (ou da polarização elétrica). Este estudo foi conduzido por meio de espectros de impedância, com os resultados expressos em termos da permissividade dielétrica complexa, conforme descrito nas Equações (11), (14) e (28) [110,111,134,153]. Esse parâmetro permitiu avaliar a contribuição de diferentes mecanismos de polarização em uma ampla faixa de frequências (10^{-2} a 10^6 Hz) e temperaturas de 50 a 425 °C. A parte real da permissividade dielétrica, ϵ' , está associada ao armazenamento de energia, enquanto a parte imaginária, ϵ'' , também chamada de fator de perda, refere-se à energia dissipada no material, complementada pelo módulo imaginário M'' [3,104,110,178]. Neste trabalho, a discussão é feita avaliando diretamente os valores obtidos para a constante dielétrica, já que este parâmetro já faz a normalização pelo fator geométrico das amostras, permitindo a comparação direta com valores apresentados por outros materiais.

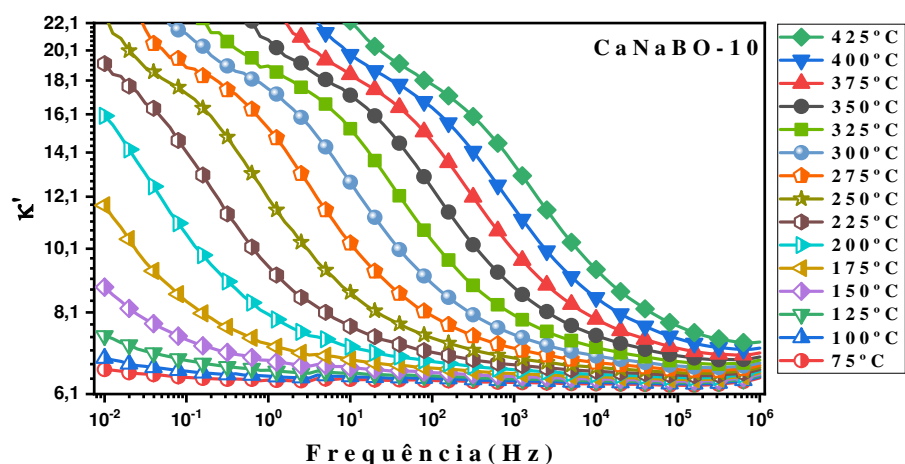
A Figura 22 apresenta os espectros da constante dielétrica real κ' para diferentes composições de amostras CaNaBO- x , abrangendo uma ampla faixa de temperaturas. Os resultados evidenciam variações características de κ' conforme a composição de cada amostra. Os gráficos fornecem a variação de κ' em função da frequência e da temperatura para todas as amostras preparadas do sistema CaNaBO- x .

A parte real da constante dielétrica – também chamada de permissividade relativa real, $\kappa' = \epsilon'_r$ – é uma propriedade fundamental que reflete a capacidade do material de armazenar energia elétrica em resposta a um campo elétrico aplicado. Esse comportamento conservativo está diretamente ligado à polarização do material, sendo influenciado por fatores como a frequência do campo aplicado e a temperatura da amostra [3,104,129,153,178]. A dependência de κ' com a frequência e a temperatura fornece compreensões importantes sobre os mecanismos de polarização, como a polarização dipolar e interfacial, que ocorrem no sistema [3,104,153].

Figura 22 - Variações da constante dielétrica real, κ' , em função da frequência na faixa de temperatura de 50 a 425 °C para as amostras de vidro CaNaBO- x .

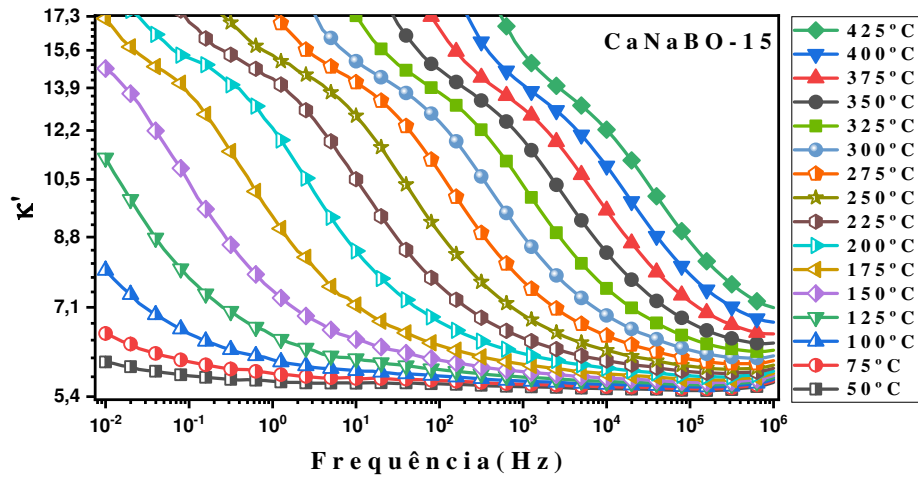


(a)

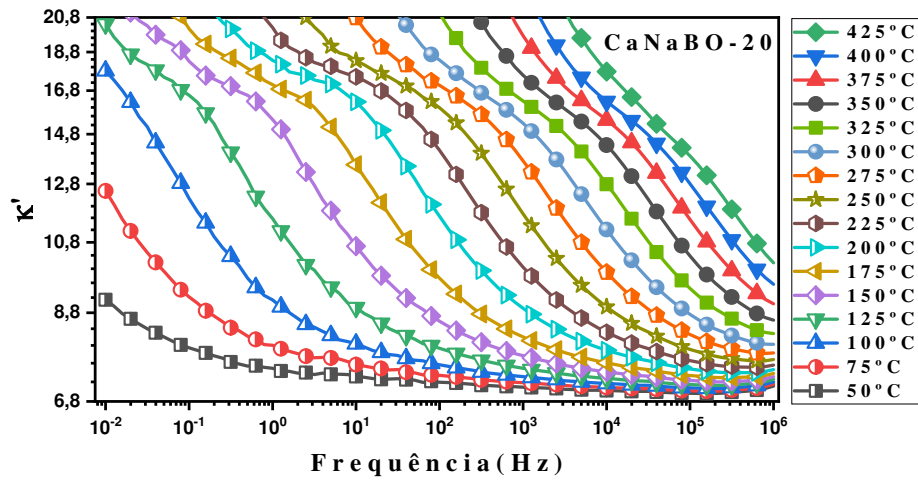


(b)

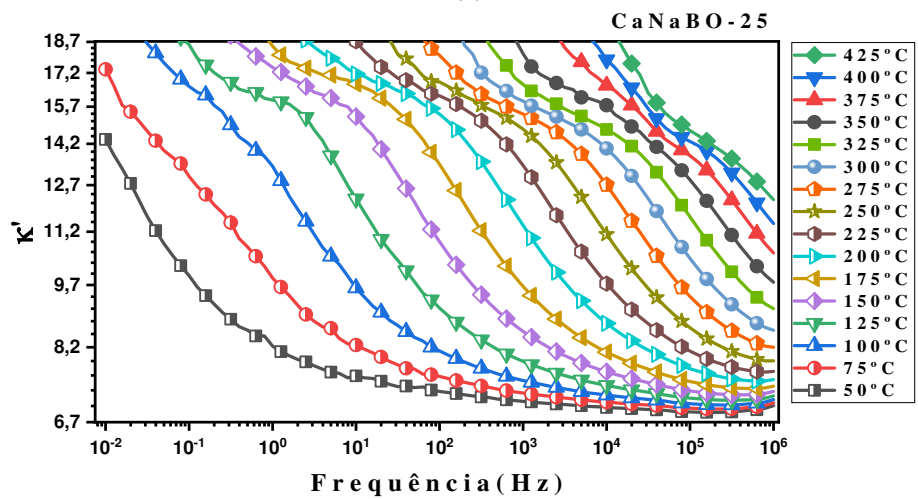
Figura 22 - Variações da constante dielétrica real, κ' , em função da frequência na faixa de temperatura de 50 a 425 °C para as amostras de vidro CaNaBO-*x*.



(c)

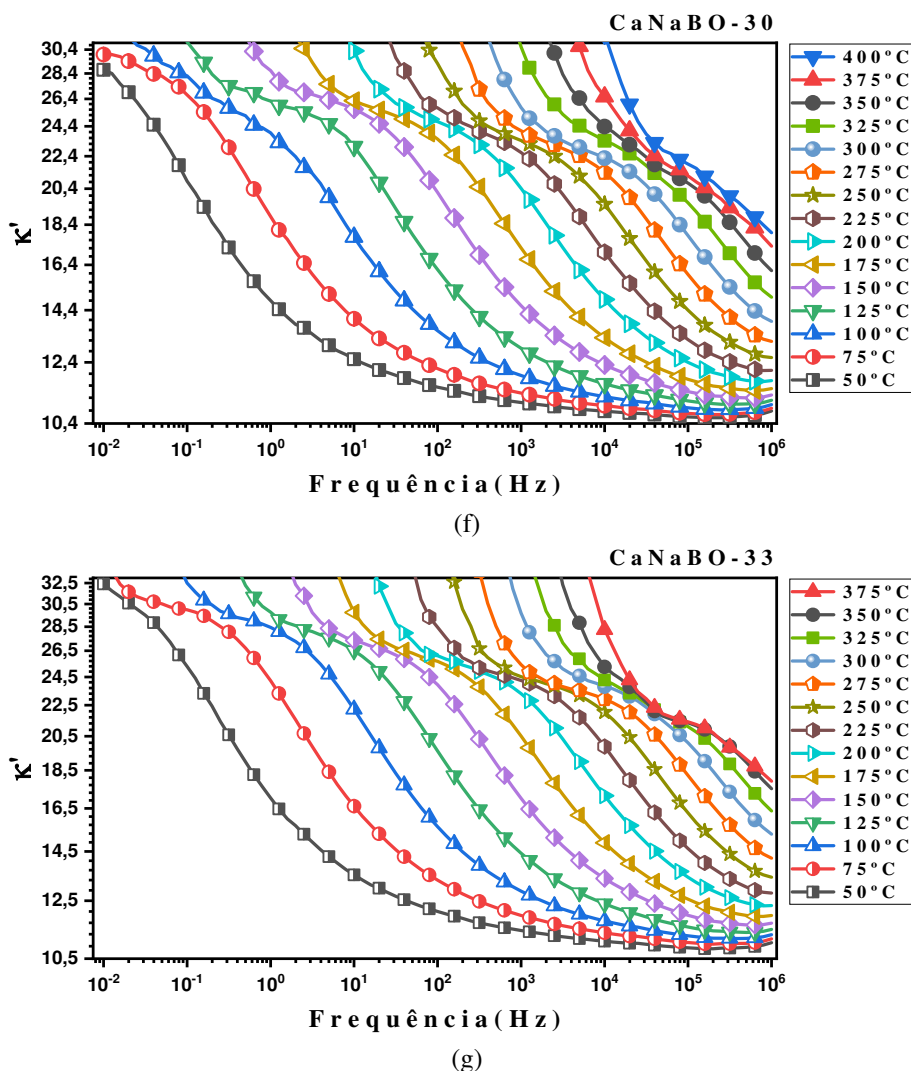


(d)



(e)

Figura 22 - Variações da constante dielétrica real, κ' , em função da frequência na faixa de temperatura de 50 a 425 °C para as amostras de vidro CaNaBO-*x*.



Observa-se que κ' varia com a frequência de forma menos acentuada do que o previsto pelo modelo de Debye, indicando a presença de múltiplos tempos de relaxação [45]. Ademais, a permissividade dielétrica aumenta com a temperatura, refletindo a maior facilidade de reorientação dos dipolos moleculares e a maior mobilidade iônica no material [130,178]. Deste modo a constante dielétrica dos vidros tende a diminuir com o aumento da frequência e a aumentar com a temperatura, comportamento típico observado em um amplo espectro de frequências e temperaturas [45,153]. De forma comparativa, conforme relatado por Varshneya (1994), a constante dielétrica real para a sílica fundida é uma das mais baixas, com $\kappa' = 3,8$. A constante dielétrica diminui ligeiramente com a adição de B_2O_3 , mas aumenta consideravelmente com a adição de álcalis, alcalinos terrosos e outros óxidos modificadores de rede. Valores típicos de κ' para vidros soda-cal variam de 7 a 10, para uma frequência de 1 MHz e temperatura de 20 °C [45].

A constante dielétrica real das amostras de CaNaBO-*x* apresentou um comportamento típico de materiais dielétricos, com variações influenciadas pela frequência, temperatura e composição. Em todas as amostras κ' diminui à medida que a frequência aumenta, o que se deve à incapacidade das cargas dipolares e íons de acompanhar o campo elétrico alternado em frequências mais altas, resultando em menor polarização [3,111]. Essa queda de κ' ocorre devido à relaxação dipolar, quando os dipolos moleculares tentam se alinhar ao campo aplicado, em um processo conhecido como difusão rotacional [50,103,108,153]. Esse efeito estabiliza-se em um platô de baixa frequência, ou permissividade estática, ϵ_s , relacionado aos processos de polarização de longo alcance dos íons móveis, como Na^+ , dentro da rede vítrea [45,134,153].

Observa-se também que, quanto maior a concentração de sódio, menor a tendência da formação do platô e mais dispersa é a amplitude da constante dielétrica, e vice-versa. O comportamento, amplamente observado em materiais dielétricos, é resultado da ineficácia das polarizações eletrônica, iônica e dipolar em acompanhar o campo alternado em altas frequências, levando à queda acentuada de κ' [3,108,153]. Em baixas frequências, κ' apresenta valores mais elevados, sugerindo a presença de polarização interfacial, possivelmente causada pelo acúmulo de íons móveis nos eletrodos de ouro bloqueadores, que restringem a transferência de íons Ca^{2+} e Na^+ para o circuito externo, além de suas interações com a rede vítrea de boro [3,111,153].

O aumento da constante dielétrica com a elevação da temperatura está geralmente associado à diminuição das energias de ligação, que enfraquece as forças intermoleculares, intensifica a vibração orientacional e, ao mesmo tempo, é perturbada pela maior agitação térmica [111,157]. A constante dielétrica tende a aumentar em baixas frequências e altas temperaturas, o que é comum em vidros de óxido, mas não indica polarização espontânea. Quando a frequência diminui, a polarizabilidade de fontes iônicas e orientacionais aumenta gradativamente, pois os íons conseguem acompanhar o campo alternado de forma mais eficaz, reduzindo os efeitos da inércia e permitindo maior polarização [111]. Já em altas frequências e menores temperaturas, κ' tende a atingir um valor constante, ϵ_∞ , devido aos rápidos processos de polarização que ocorrem nos vidros sob o campo aplicado, já que os íons móveis não conseguem rotacionar suficientemente rápido, resultando em oscilações atrasadas em relação ao campo [153]. Considerando as amostras sob as mesmas condições de temperatura, houve um aumento ainda maior da constante dielétrica do vidro com a substituição do cálcio pelo sódio [112].

A análise dos valores de polarização interfacial não constitui o foco deste trabalho, por isso, o destaque foi dado à região da permissividade de volume (*bulk*), desconsiderando a

polarização dos eletrodos. O efeito do eletrodo está relacionado à espessura da barreira de Schottky e à diferença na espessura da amostra [133]. A carga espacial refere-se ao acúmulo de portadores de carga, como íons ou elétrons, em determinadas regiões do material, geralmente próximas a interfaces ou eletrodos. Esse fenômeno ocorre quando as cargas não conseguem se mover livremente ou se acumulam devido a barreiras internas. Em materiais dielétricos e vidros condutores iônicos, íons como Na^+ podem migrar e se acumular, gerando polarização interna e alterando propriedades elétricas, como a constante dielétrica e a condutividade. Esse efeito é mais comum em baixas frequências durante medições dielétricas, sendo observado como uma rápida elevação de κ' após a ondulação gerada pelo volume, formando assim duas regiões no gráfico: uma correspondente ao volume, na parte inferior, e outra à polarização do eletrodo, na parte superior. Pelos gráficos da Figura 22 percebe-se que a substituição de CaO por Na_2O essa divisão torna-se mais evidente [153].

A constante dielétrica κ' aumenta com o aumento da temperatura em todas as amostras, especialmente em baixas frequências. Esse comportamento está relacionado ao aumento da mobilidade iônica e à intensificação dos processos de polarização em temperaturas mais altas. A resposta dielétrica mais acentuada em baixas frequências sugere maior contribuição da condução iônica e dos efeitos de polarização típicos de sistemas vítreos condutores [130]. Esse fenômeno resulta em valores mais elevados de κ' no regime de baixa frequência. [130].

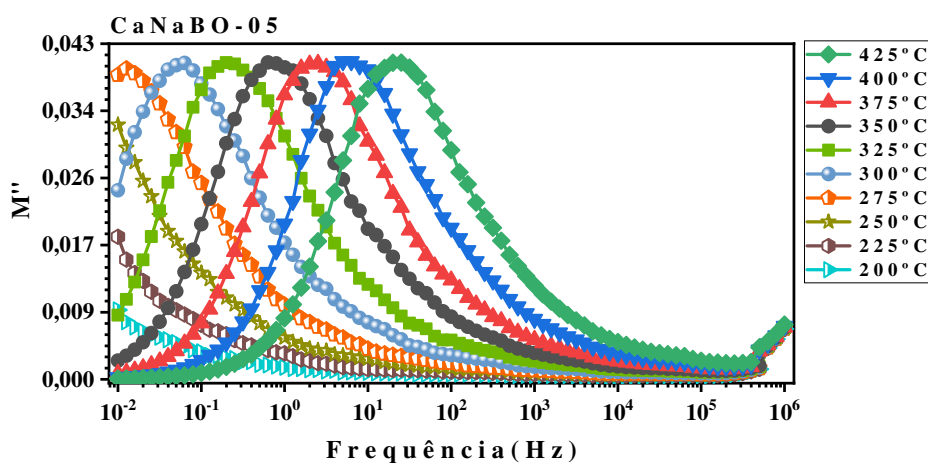
Quanto à variação das composições, observa-se que, conforme o valor de x no sistema $\text{CaNaBO-}x$ aumenta, os valores máximos de κ' também se elevam. Composições com maior concentração de íons móveis, como CaNaBO-30 e CaNaBO-33 , apresentam maior resposta dielétrica em baixas frequências, associada à intensificação dos processos de polarização, incluindo contribuições interfaciais e de condução iônica, o que pode ser atribuído à modificação da estrutura vítrea e ao aumento de íons móveis [160]. A adição de modificadores à rede vítrea, com a substituição de diferentes concentrações de Ca^{2+} e Na^+ , impacta diretamente as propriedades dielétricas e a mobilidade iônica, favorecendo o acúmulo de cargas em baixas frequências e resultando em valores mais altos de κ' no regime de baixa frequência [160].

Considerando as amostras CaNaBO-05 , 10, 15, 20 e 25, para a faixa de temperatura de 50°C a 200°C , dependendo do limite de medição da composição e do intervalo de frequência completo, a constante dielétrica κ' estabilizou-se em um platô entre aproximadamente 5,4 e 6,8. Para as amostras CaNaBO-30 e 33, esse valor estabilizou em torno de 10,5, estando em concordância com a literatura [45].

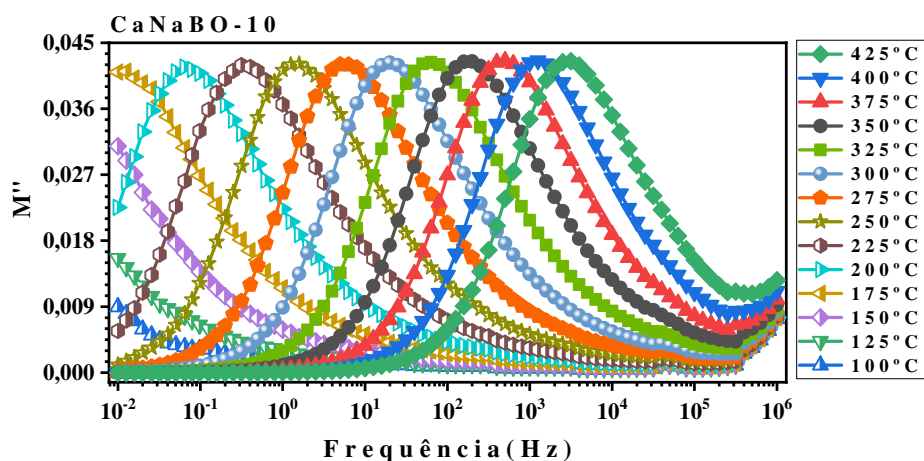
4.5.4 Avaliação pelo formalismo do módulo elétrico

Após a análise da constante dielétrica real, a atenção volta-se para a parte imaginária do módulo elétrico M'' , que oferece uma visão mais detalhada dos mecanismos de relaxação dielétrica. Os espectros de M'' , apresentados na Figura 23, referem-se às medidas das diferentes composições de amostras CaNaBO- x , obtidas e analisadas no domínio da frequência por meio de isoterma, cobrindo intervalos de temperatura entre 50 °C e 425 °C, dependendo de suas propriedades térmicas.

Figura 23 - Parte imaginária dos espectros das isoterma do módulo elétrico no domínio da frequência em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x .

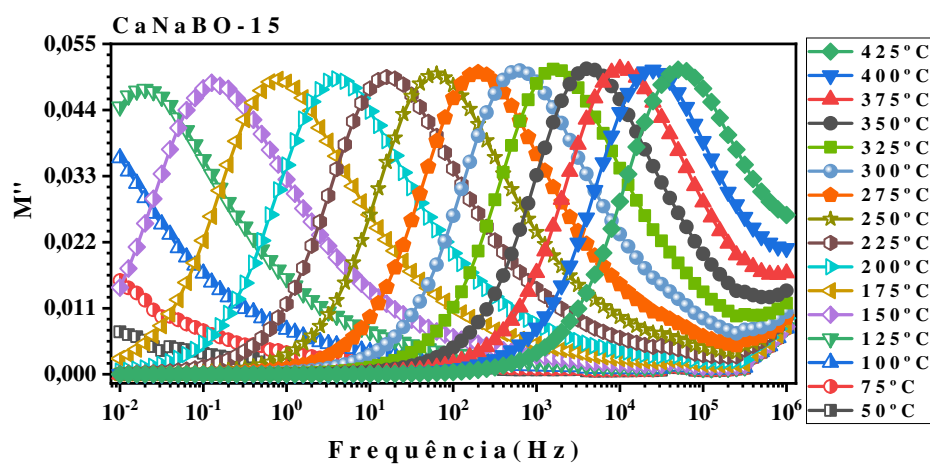


(a)

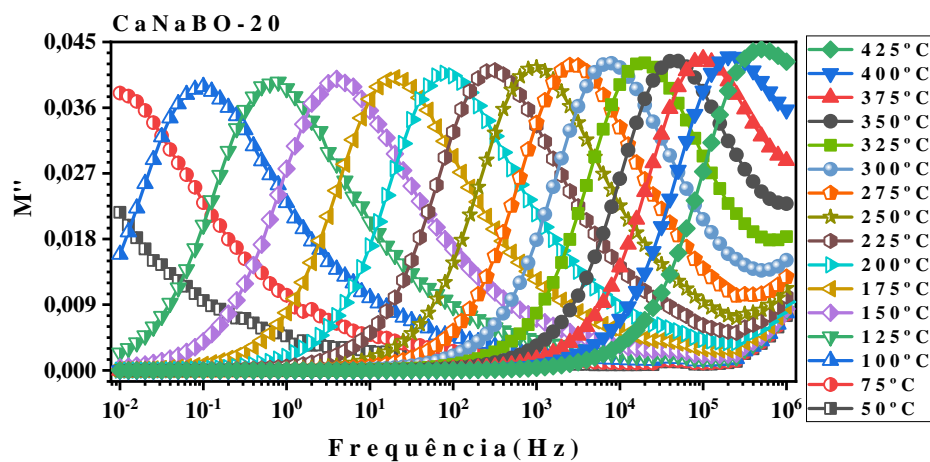


(b)

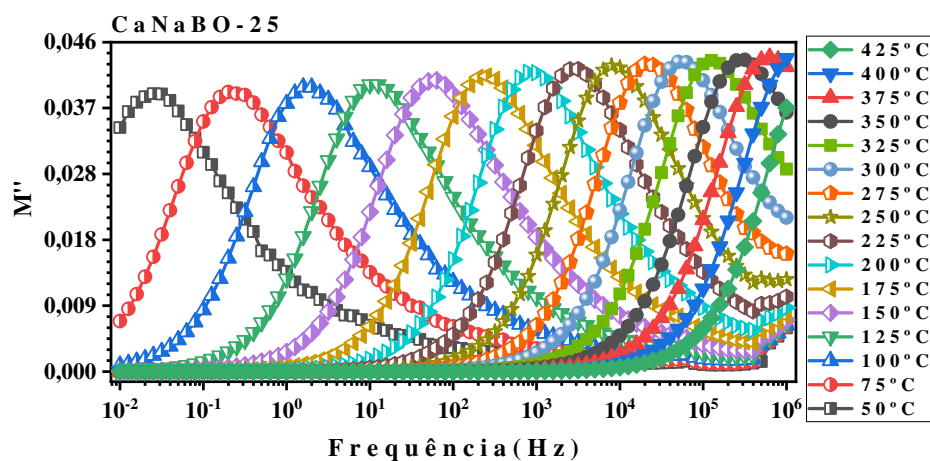
Figura 23 - Parte imaginária dos espectros das isothermas do módulo elétrico no domínio da frequência em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x .



(c)

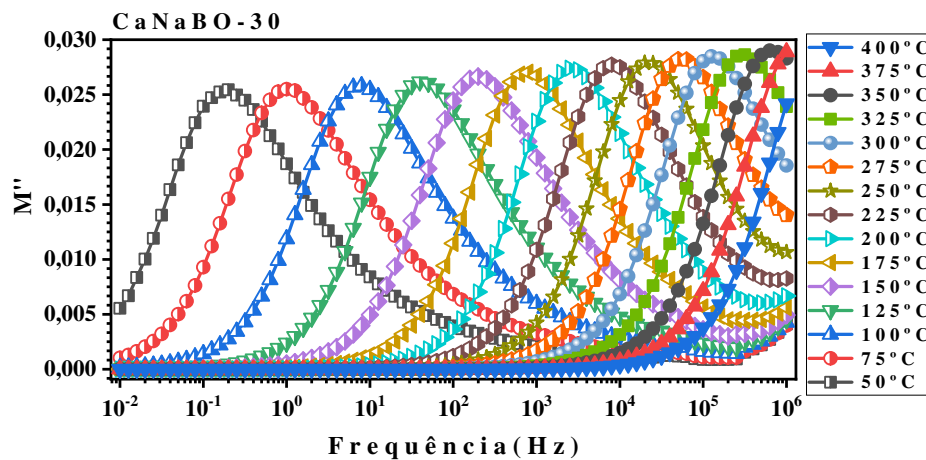


(d)

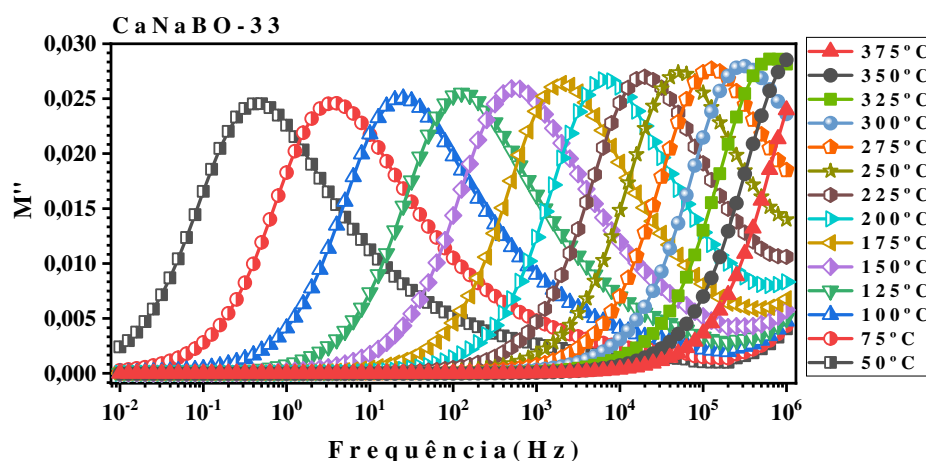


(e)

Figura 23 - Parte imaginária dos espectros das isothermas do módulo elétrico no domínio da frequência em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x .



(f)



(g)

O comportamento térmico das composições foi monitorado de forma a compreender os efeitos da temperatura nos processos de relaxação dielétrica e nos mecanismos de condução. As amostras apresentaram intervalos de temperatura inicial e final ajustados de acordo com suas características térmicas, nas regiões de interesse. Por exemplo, as composições variando de $x = 15$ a $x = 25$ foram analisadas no intervalo entre 50 e 425 °C, sendo que a amostra CaNaBO-05 foi estudada entre 200 e 425 °C, enquanto a amostra CaNaBO-33 foi investigada entre 50 e 375 °C.

Em todas as amostras da série CaNaBO, a variação de M'' com a frequência segue um padrão semelhante, onde a posição do pico, M_p'' , se desloca para frequências mais altas conforme a temperatura aumenta [110,153,159]. Esse deslocamento é atribuído ao aumento da mobilidade iônica em processos termoativados, nos quais os íons Na^+ , com o aumento da temperatura, ganham mais energia térmica para superar barreiras de potencial, permitindo que

se movam mais livremente pelo material [129,130,153]. Em baixas frequências, os íons conseguem se mover por maiores distâncias, enquanto em altas frequências, eles ficam confinados em “poços de potencial”, limitando sua movimentação e evidenciando a transição entre diferentes regimes de mobilidade iônica [151].

A assimetria observada nos picos de M'' , que se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura, reflete diretamente a maior mobilidade dos íons em temperaturas elevadas, reforçando a relação entre a temperatura e a facilidade de movimento dos íons. Esse comportamento está de acordo com a natureza não-exponencial da função de relaxação elétrica, que pode ser bem descrita pela função de Kohlrausch-Williams- Watts [110]. Esse comportamento leva à diminuição do tempo de relaxação, o que é típico em materiais com transporte iônico influenciado pela temperatura. Assim, a parte imaginária do módulo elétrico demonstra um comportamento típico de materiais viscoelásticos e condutores iônicos, ou seja, a combinação desses fatores confirma que o comportamento do módulo elétrico nas amostras $\text{CaNaBO-}x$ está de acordo com o esperado para sistemas de relaxação iônica dependentes da temperatura [129]. A relativa assimetria nos picos de M'' sugere que, embora haja uma variação nos tempos de relaxação, os mecanismos de condução iônica ainda mantêm uma coerência central em torno de uma frequência característica ω_p . Essa característica indica que os processos de condução e relaxação iônica são regidos por múltiplos mecanismos, mas sem uma completa dispersão dos valores de relaxação [162].

A largura dos picos observada em função da temperatura e da composição reflete a contribuição desses múltiplos mecanismos, enquanto a relativa simetria dos picos sugere que a distribuição dos tempos de relaxação, embora não uniforme, não é completamente dispersiva. Esta largura dos picos de M'' reflete a transição entre a mobilidade de longo e curto alcance dos íons Na^+ . Abaixo da frequência de pico, ω_p , os íons movem-se por longas distâncias, dominando a condutividade DC [151,153]. Acima de ω_p , eles ficam confinados a poços de potencial, com mobilidade restrita, marcando o decaimento do campo elétrico [153]. Isso significa que o sistema mantém um comportamento regular, com os picos de M'' relativamente bem definidos, apontando para uma distribuição de tempos que, apesar de variada, está moderadamente concentrada. A estrutura vítrea complexa dos vidros estudados, combinada com as interações entre os íons móveis e a rede vítrea, desempenha um papel fundamental na forma e amplitude dos picos de M'' , influenciando diretamente a dispersão dos tempos de relaxação e, portanto, o comportamento elétrico do material [3].

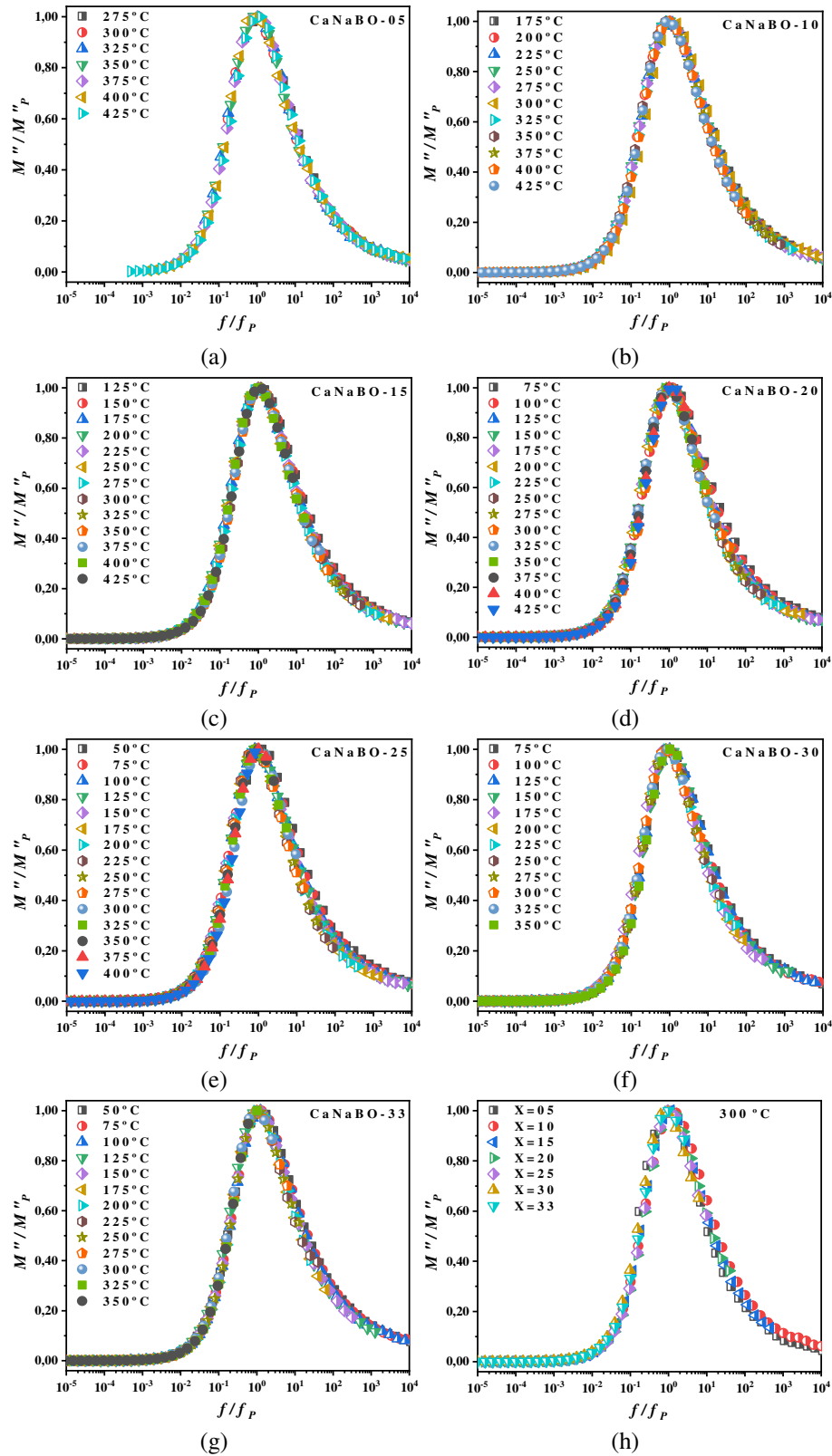
As alturas dos picos, M_p'' , variam de forma discreta no intervalo de temperatura avaliado, com os valores variando entre 0,025 e 0,05, para as diferentes composições analisadas. O pequeno aumento gradual da altura de M'' com a elevação da temperatura é mais perceptível com a maior concentração de Sódio, sugerindo menor invariância da constante dielétrica e da distribuição dos tempos de relaxação com a variação de temperatura nestas amostras [156].

Após a análise de M'' , que mostrou o deslocamento dos picos para frequências mais altas com o aumento da temperatura e evidenciou a condução iônica nas amostras CaNaBO- x , passamos à avaliação dos gráficos normalizados M''/M_p'' , facilitando uma compreensão dos processos de relaxação dielétrica e permitindo a comparação entre composições e temperaturas. Os gráficos de M''/M_p'' em função de f/f_p para as amostras de vidro CaNaBO- x , apresentados na Figura 24(a-h), demonstram um comportamento típico de vidros condutores iônicos. Observa-se uma sobreposição notável em várias composições, o que está em linha com os comportamentos relatados por Reddy et al., 2024 e Marijan et al., 2024 [130,153].

A convergência em uma curva-mestre sugere que o processo de relaxação dielétrica nos vidros CaNaBO- x segue um mecanismo homogêneo, independentemente das composições e condições térmicas analisadas. Nas composições com menor concentração de Na₂O, como CaNaBO-05, observa-se uma sobreposição mais evidente das curvas normalizadas, o que sugere um processo de relaxação mais uniforme e estável. Essa estabilidade é atribuída à menor mobilidade iônica e à presença predominante de Ca²⁺, que atua como estabilizador da rede vítrea [157]. A convergência dessas curvas em uma curva-mestre única indica que, mesmo em todo intervalo de temperatura, o processo de relaxação dielétrica permanece relativamente homogêneo. Por outro lado, nas composições com maior concentração de Na₂O nota-se uma leve dispersão dos tempos de relaxação, mais evidente em altas frequências [133].

Essa dispersão pode estar relacionada ao aumento da mobilidade iônica dos íons Na⁺, que interagem de maneira não linear com a rede vítrea, refletindo variações na dinâmica dos portadores de carga. No entanto, essa dispersão parece não seguir uma relação direta com o aumento de sódio, como é evidenciado no comportamento da amostra CaNaBO-33, que, apesar de sua maior concentração de Na₂O, ainda apresenta uma dispersão leve. Considerando as amostras em uma temperatura fixa de 300 °C, como ilustrado na Figura 24(h), as composições com maior concentração de Na₂O mostram maior dispersão em comparação às amostras com menor concentração, como CaNaBO-05. Esse comportamento sugere que a presença de Na⁺ influencia os mecanismos de relaxação, mas a relação entre a dispersão dos tempos de relaxação e a concentração de sódio não apresenta uma tendência linear [130,153].

Figura 24 - Variações de M''/M''_p em função de f/f_p para as amostras de vidro CaNaBO: (a) $x = 5$ (275 a 425 °C), (b) $x = 10$ (175 a 425 °C), (c) $x = 15$ (125 a 425 °C), (d) $x = 20$ (75 a 425 °C), (e) $x = 25$ (50 a 400 °C), (f) $x = 30$ (75 a 350 °C), (g) $x = 33$ (50 a 350 °C) e (h) comparação dos valores a 300 °C.

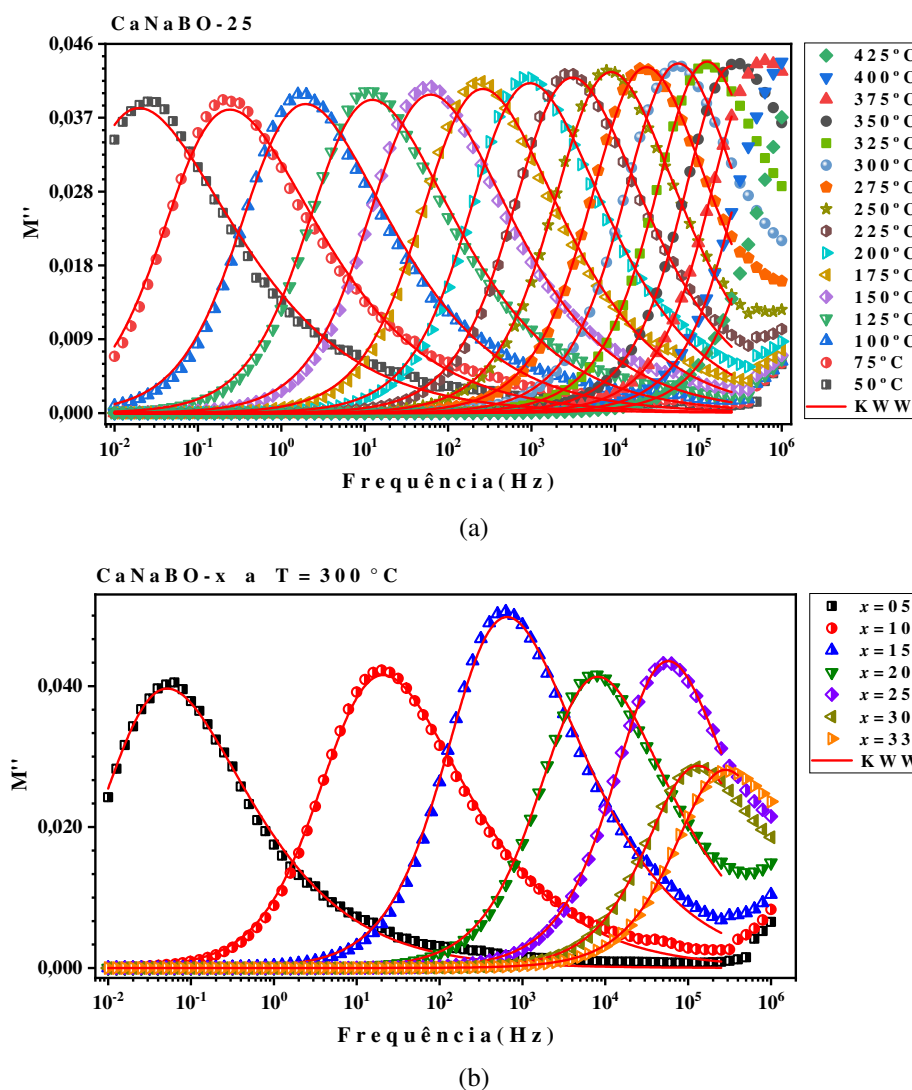


Deste modo, verificamos que as variações de M''/M_p'' nas amostras de vidro CaNaBO- x indicam que o processo de relaxação dielétrica é influenciado tanto pela composição quanto pela temperatura. Nas composições com maior teor de sódio, há uma leve dispersão dos tempos de relaxação, enquanto nas amostras com maior concentração de cálcio, as curvas se sobrepõem de maneira mais uniforme, sugerindo uma relaxação mais estável. Isso evidencia como a estrutura vítrea e a mobilidade dos íons afetam diretamente os mecanismos de relaxação e as diferenças nas larguras dos picos reforçam a importância da composição na dinâmica de relaxação [159,160].

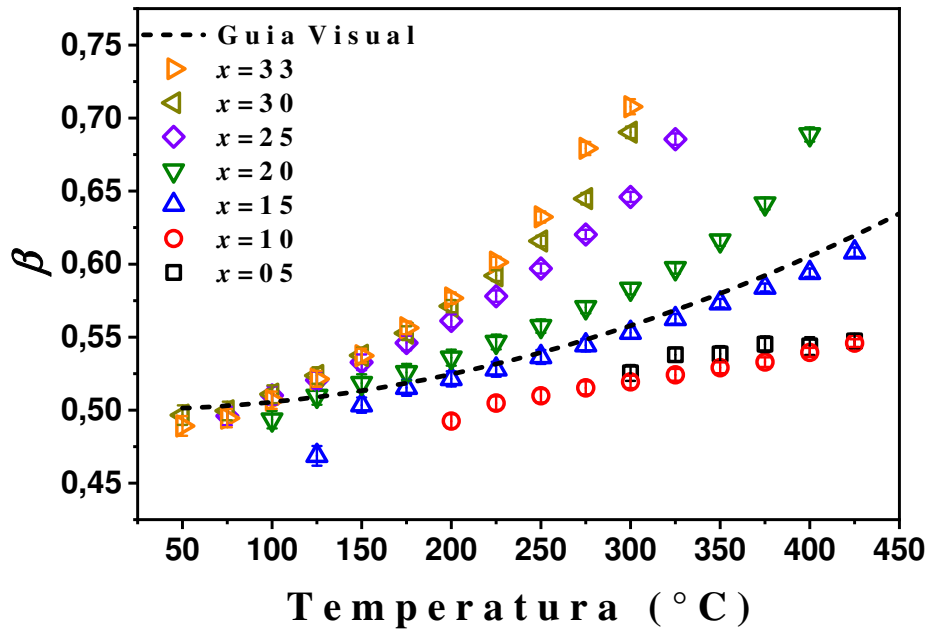
Com a finalidade de avaliar a resposta do tipo Arrhenius do tempo de relaxação, τ_p , foi realizado o ajuste das curvas de $M''(\omega)$ pela função KWW, expressa na Equação (62). Para fins ilustrativos, a Figura 25a traz o resultado obtido para a amostra CaNaBO-25 e na Figura 25b tem-se os dados de todas as composições na temperatura de 300 °C. Naturalmente, os ajustes puderam ser realizados para as curvas que minimamente apresentaram o máximo característico de $M''(\omega)$ dentro do intervalo de frequência medido. Com o ajuste foi possível determinar valores de M_p'' , do expoente β , e da frequência de pico, ω_p . No entanto, é importante registrar que, no limite de altas frequências, para determinadas composições e temperaturas, o sinal elétrico medido sofre interferências associadas ao próprio dispositivo eletrônico (impedancímetro), sendo assim, foi necessário restringir o intervalo de frequência ajustado computacionalmente com relação ao coletado nas medições [85]. Ademais, para as menores temperaturas avaliadas os valores de M_p'' e ω_p , obtidos a partir dos ajustes, são levemente distintos dos valores experimentais, o que pode ser associado aos sinais interfaciais de eletrodo. Apesar das restrições descritas acima, os ajustes foram bastante satisfatórios, tendo retornado fatores de qualidade, R^2 , acima de 0,99, sem que nenhum dos três parâmetros de ajuste tenha sido deliberadamente fixado.

A Figura 26 apresenta os valores do expoente β para todas as composições estudadas. O expoente β , geralmente menor que 1 em sistemas iônicos, indica o grau de dispersão dos tempos de relaxação nos materiais. Nos vidros CaNaBO- x , esse valor reflete a complexidade dos processos de relaxação, onde diferentes íons enfrentam resistências variadas ao se moverem dentro da rede vítrea, influenciadas pela temperatura e pela composição [157].

Figura 25 - Parte imaginária dos espectros das isothermas do módulo elétrico no domínio da frequência: (a) em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO-25; e (b) para as distintas composições CaNaBO- x em $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Os resultados indicam que, para o material analisado, o expoente esticado β apresentou valores médios entre 0,5 e 0,7, confirmando para este sistema vítreo a não-uniformidade, sugerindo que os processos de condução são influenciados por efeitos de desordem estrutural e interação entre íons móveis. Essa média reflete uma distribuição moderadamente dispersa dos tempos de relaxação, característica comum em materiais vítreos com arranjos estruturais complexos, como o CaNaBO- x [3]. O expoente β apresenta um aumento relativamente discreto com o aumento da temperatura, principalmente para as amostras com menor teor de Sódio, sendo quase independente dela para a amostra CaNaBO-05, ou seja, é possível indicar através desta análise que a flexibilização da rede vítrea é atribuída à adição de íons Na^+ nessas composições [160].

Figura 26 - Valores do expoente β em diferentes temperaturas para as amostras CaNaBO- x .

Considerando a Figura 24 e os ajustes KWW, pode-se dizer que a largura à meia altura (FWHM) dos picos de $M''(\omega)$ permanece praticamente constante com a variação da temperatura, sugerindo que β é um parâmetro robusto determinado principalmente pela composição do material. Essa constância está de acordo com a análise de Jonscher sobre a condutividade AC, na qual o expoente S da lei de potência diminui ligeiramente com a temperatura [ver Figura 20], enquanto β sofre um aumento [130,156], evidenciando a transição entre condução de longo e curto alcance [160]. A função exponencial esticada de Kohlrausch-Williams-Watts, que incorpora o expoente β , descreve eficazmente a ampla distribuição de tempos de relaxação nos vidros CaNaBO- x . Essa distribuição ampla pode ser atribuída à interação entre os íons móveis Na^+ e a matriz vítrea. Com o aumento da concentração de Na^+ , a energia de ativação diminui, facilitando a reorganização dos dipolos sob a influência do campo elétrico aplicado, o que reforça a conexão direta entre a composição do vidro e a dinâmica de relaxação observada [133]. Observou-se que nenhum dos vidros investigados obedece estritamente à relação $S + \beta \approx 1$, o que é esperado em sistemas iônicos complexos como os estudados, mas mantém uma interdependência entre estes fatores [130,177].

Para finalizar a discussão dos dados do Módulo Elétrico, será avaliado o último parâmetro de ajuste da função KWW, a frequência $\omega_p = 2\pi f_p$, que corresponde ao pico máximo de M'' , e é usada para calcular o tempo de relaxação mais provável para a condutividade, τ_p , através da Equação (23) [153]. A dependência desse processo de relaxação em função da temperatura e da composição pode ser observada claramente no comportamento

de escala dos espectros de módulo elétrico [110]. O tempo de relaxação é, portanto, diretamente derivado da frequência de pico, f_p , e sua diminuição com o aumento da temperatura sugere que os portadores de carga se movimentam mais rapidamente em temperaturas mais altas, uma indicação de processos de relaxação termoativados [129,133]. Para todas as amostras de $\text{CaNaBO-}x$, o tempo de relaxação, τ_p , diminui consistentemente com o aumento da temperatura. Esse comportamento é típico de muitos materiais viscoelásticos ou processos de relaxação, nos quais, à medida que a temperatura aumenta, as moléculas ganham mais energia térmica, facilitando os movimentos de relaxação e, conseqüentemente, resultando na redução do tempo característico τ_p [133].

A distribuição de tempos de relaxação nos vidros condutores iônicos $\text{CaNaBO-}x$ é caracterizada por um comportamento não-Debye, evidenciado pela assimetria dos picos de M'' , e pelo deslocamento desses picos para frequências mais altas à medida que a temperatura aumenta, sugerindo que o processo de *hopping* dos íons é facilitado [110]. Os valores de τ_p para as composições estudadas variaram desde aproximadamente 1,3 s a 3,2 μs , observados apenas nas condições em que o pico do módulo foi formado, uma vez que em alguns casos o pico não foi detectado no intervalo de temperatura medido. Esse deslocamento está relacionado ao aumento da mobilidade dos íons Na^+ , que dominam o processo de condução, enquanto os íons Ca^{2+} , que contribuem principalmente para a estabilização da estrutura, apresentam uma concentração cada vez menor devido à substituição [3,179]. Com o aumento da temperatura, os íons Na^+ , ganham mais energia térmica, permitindo que se movam mais livremente dentro da matriz vítrea [110]. Uma análise mais aprofundada dos valores de τ_p em função da temperatura será feita adiante na próxima subseção.

4.5.5 Relação de Arrhenius e energia de ativação aparente

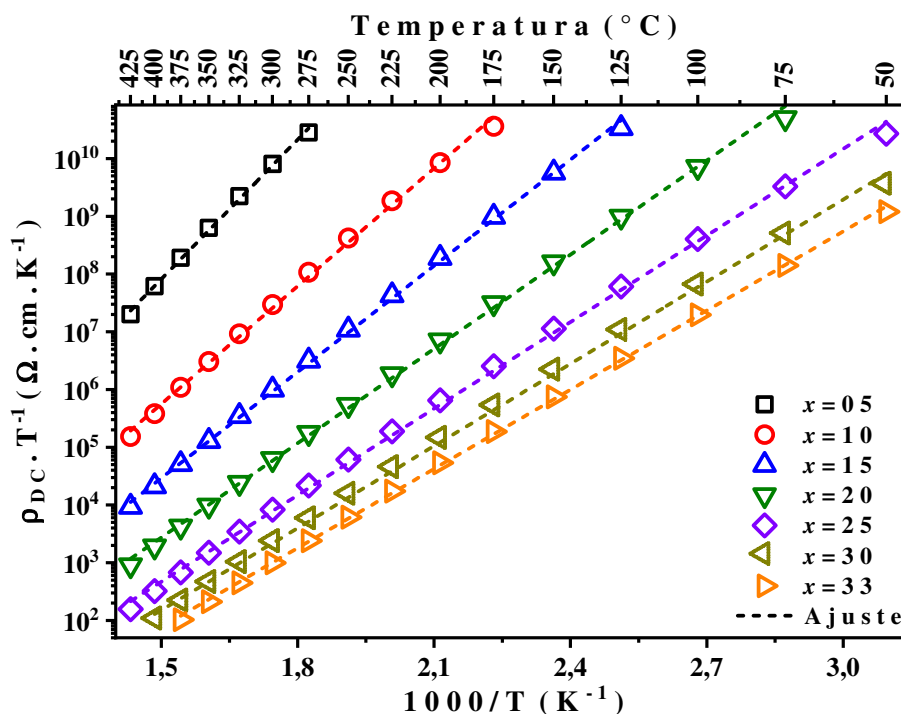
A análise dos gráficos normalizados de M''/M_p'' permitiu esclarecer os mecanismos de relaxação dielétrica, evidenciando o papel da condução iônica à medida que os picos de M'' se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura. Com essa etapa da caracterização dielétrica concluída, voltamos novamente nossa atenção para as propriedades de condução elétrica, agora utilizando a relação de Arrhenius, que oferece uma descrição quantitativa do comportamento da condutividade em função da temperatura, correlacionando de maneira direta os resultados oriundos da aplicação dos modelos de circuitos equivalentes, da análise de Jonscher e do método KWW.

A partir dos valores de resistividade obtidos por meio da simulação e ajuste dos dados, utilizando o software *ZView* e o circuito equivalente $R_1 \parallel CPE_1$, foram calculados os valores da resistividade. Tanto a resistividade DC quanto a condutividade DC, conforme descritas pela Equação (55), seguem a fundamentação teórica já abordada, evidenciando a dependência térmica e sendo centrais para a análise das inclinações das curvas de Arrhenius, permitindo uma avaliação precisa da energia de ativação aparente, E_a , nos processos de condução. O ajuste dos espectros de impedância possibilitou a determinação da resistividade em baixas frequências, $\rho'(\omega \rightarrow 0)$, o que permitiu explorar a resistividade elétrica sob a perspectiva de um processo de difusão ativado termicamente, o que está ilustrado na Figura 27, onde o logaritmo do produto da resistividade pela temperatura é mapeado em função do inverso da temperatura absoluta, apresentando um perfil linear, o que é chamado na literatura de comportamento de Arrhenius.

De forma complementar, considerando a proporcionalidade inversa entre a parte real da condutividade e da resistividade $\sigma'(\omega) \propto 1/\rho'(\omega)$, os valores calculados da condutividade a partir do ajuste por circuito equivalente, e multiplicados pela temperatura da isoterma de medida, foram representados na Figura 28 em função do inverso da temperatura absoluta no intervalo de 50 a 425 °C. Nesta figura também foram incluídos os valores de condutividade, σ_{DC} , obtidos pelo ajuste dos mesmos dados experimentais pela relação de Jonscher, como foi descrito na Subseção 4.5.2. Como este último ajuste foi limitado pela correlação dos três fatores de ajuste (σ_{DC} , A e S), os valores de σ_{DC} são indicados para valores de temperaturas mais restritos que o intervalo medido e estão indicados como pontos cheios na figura, em contraposição aos valores de condutividade vindos da análise por circuito equivalente que estão indicados com símbolos vazados.

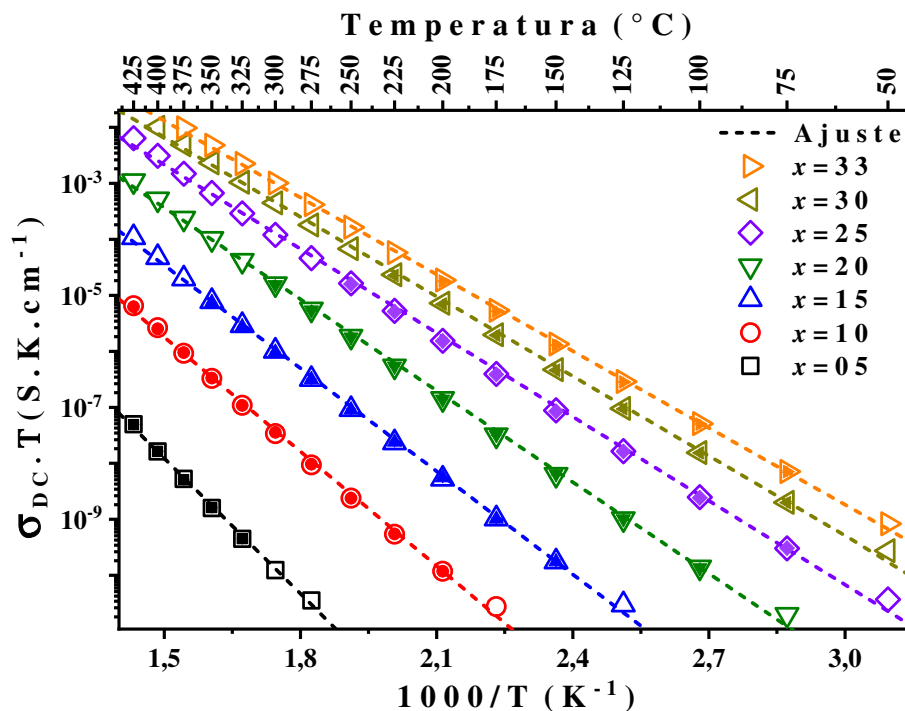
As linhas tracejadas nos gráficos das Figura 27 e Figura 28, resultantes do ajuste linear, destacam as tendências de variação da resistividade e condutividade com a temperatura, fornecendo subsídios para prever o comportamento dos materiais em diferentes condições térmicas e dados necessários para o cálculo a energia de ativação aparente. A análise dos valores no gráfico da Figura 28 para o sistema CaNaBO revela características importantes relacionadas à condução iônica. As composições com diferentes concentrações de Na₂O mostram um aumento evidente na condutividade à medida que a quantidade de sódio aumenta, devido à maior mobilidade iônica do Na⁺, que possui um raio iônico menor em comparação ao Ca²⁺, facilitando o transporte iônico na rede vítrea [1,3]. A introdução de cátions alcalinos aumenta a condutividade, facilitando a formação de unidades BO₄ e a coexistência dessas com unidades BO₃, especialmente em composições ricas em sódio ou lítio [3,65,66,39].

Figura 27 - Gráfico de Arrhenius para os valores do produto do inverso da temperatura pela resistividade elétrica, $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$, das amostras vítreas CaNaBO_x ($x = 5$ a $x = 33$) em função do inverso da temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste dos dados pela Equação (55).



Na Figura 28 a condutividade segue um comportamento linear típico de processos ativados termicamente, conforme descrito pela relação de Arrhenius, onde σ_{DC} aumenta exponencialmente com a temperatura [104,131,132]. Esse comportamento é característico de materiais vítreos em que a condução iônica ocorre predominantemente por meio de *hopping* dos íons entre sítios disponíveis na rede [104,129,131,132,136]. Esse padrão de condutividade, é destacado em sistemas com maior mobilidade iônica que exibem essa relação com boa precisão [136]. Nas amostras com maior concentração de sódio, como observado nas linhas tracejadas para $x = 30$ e $x = 33$, os valores de $\sigma_{DC} \cdot T$ são mais elevados em todas as temperaturas analisadas. Pela análise por FTIR realizada por Silva destas mesmas amostras CaNaBO_x confirmou a presença de unidades BO_3 e BO_4 no sistema, validando a transição estrutural observada [66]. Também mostram que a conversão das unidades BO_3 em BO_4 está diretamente ligada ao aumento da mobilidade iônica com a formação de oxigênios não ligantes (NBOs), um fenômeno essencial para aumentar a condutividade elétrica [39,65,66].

Figura 28 - Gráfico de Arrhenius para os valores do produto $\sigma_{DC} \cdot T$ em função do inverso da temperatura para as amostras vítreas CaNaBO- x ($x = 5$ a $x = 33$). Os símbolos vazados correspondem aos valores advindos da análise por circuito equivalente e as linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados. Os pontos cheios indicam valores obtidos pela análise de Jonscher.



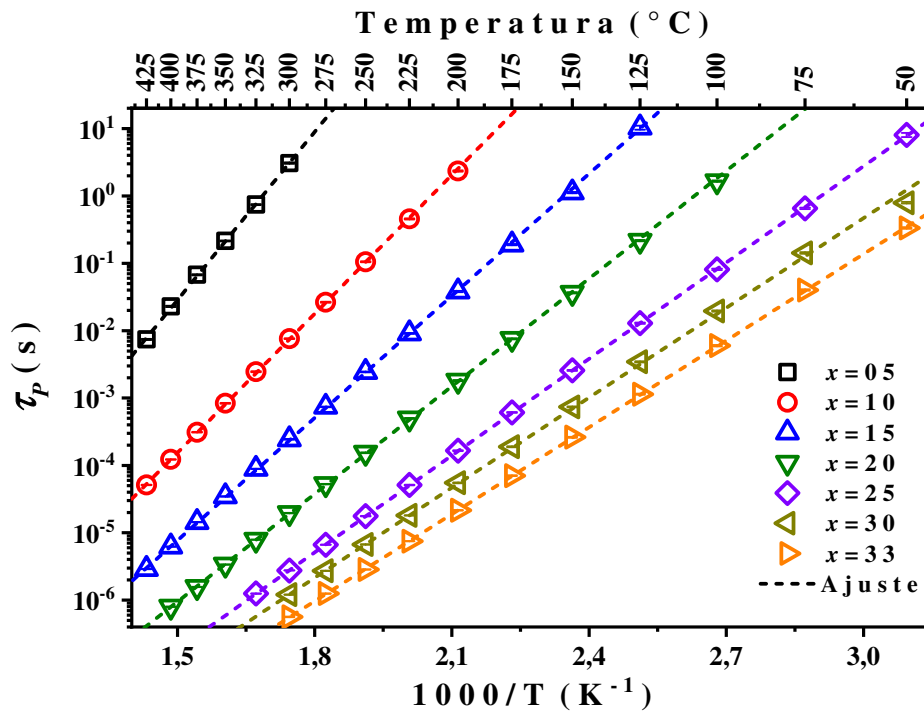
Entretanto, como observado na literatura, há uma tendência de redução deste ganho na mobilidade iônica, havendo uma tendência de saturação, nas composições mais ricas em sódio ($x = 30$ e $x = 33$). Isso ocorre quando a rede vítrea atinge um limite estrutural, e a quantidade adicional de modificadores não contribui mais para o aumento significativo da condutividade [133,159]. Esse fenômeno reflete a diminuição da conectividade da rede e um excesso de NBOs, reduzindo a eficiência do transporte iônico.

As composições com menor teor de sódio ($x = 5$ e $x = 10$) apresentam condutividades muito menores, conforme mostrado pelas curvas inferiores do gráfico, refletindo a menor quantidade de íons Na^+ disponíveis para condução [39,66]. Note que o gráfico de resistividade, mostrado na Figura 27, apresenta uma análise inversamente correlata à condutividade. A relação inversa entre resistividade e condutividade confirma que a mobilidade iônica aumenta com a concentração de Na_2O , até o ponto de saturação estrutural.

Por fim, a Figura 29 ilustra o gráfico de Arrhenius para valores de τ_p das respostas de M'' para todas as amostras vítreas CaNaBO- x , com ajustes lineares destacados pelas linhas tracejadas. A relação de τ_p com a temperatura também reflete um processo ativado termicamente, onde τ_p diminui conforme a temperatura aumenta, típico de sistemas iônicos.

Esse comportamento é comparável ao gráfico da Figura 27, indicando que ambos compartilham os mesmos mecanismos de condução, controlados por barreiras de energia que os íons precisam superar.

Figura 29 - Gráfico de Arrhenius para os valores de τ_p das amostras vítreas CaNaBO- x em função da temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados.



Para fins de comparação, a Tabela 5 lista os valores de condutividade elétrica DC, σ_{DC} , resistividade DC, ρ_{DC} , tempo de relaxação, τ_p , e constante dielétrica, κ' , para as amostras vítreas CaNaBO- x a 300 °C, temperatura que representa todas as composições de maneira equilibrada e consistente. Nesta tabela os valores de constante dielétrica, foram calculados por meio da expressão $\kappa' = \sigma_{DC} \cdot \tau_p / \epsilon_0$, que pode ser obtida da mesma identificação usada na Equação (21), ou seja, $\tau_p = R \cdot C = (\rho_{DC} d/A) \cdot (\epsilon' A/d) = \rho_{DC} \cdot \epsilon' = \rho_{DC} \cdot \epsilon_0 \kappa' = (1/\sigma_{DC}) \cdot \epsilon_0 \kappa'$.

Vale destacar que a frequência característica de *hopping*, ω_p , discutida na Seção 2.9, e sua dependência com a temperatura seguem a relação descrita pela Equação (53), associando os tempos de relaxação, τ_p , ao mecanismo de condução por *hopping* iônico. O comportamento observado reflete diretamente a relação entre mobilidade iônica e a concentração de Na₂O no sistema. Com o aumento do teor de sódio, as amostras demonstram uma variação clara na condutividade, que aumenta gradualmente de $2,16 \times 10^{-13}$ S/cm para $x = 05$ até $1,76 \times 10^{-6}$ S/cm em $x = 30$, correspondendo a um aumento de aproximadamente 10^7 S/cm a 300 °C. A resistividade DC, ρ_{DC} , diminui proporcionalmente, confirmando a relação inversa com a

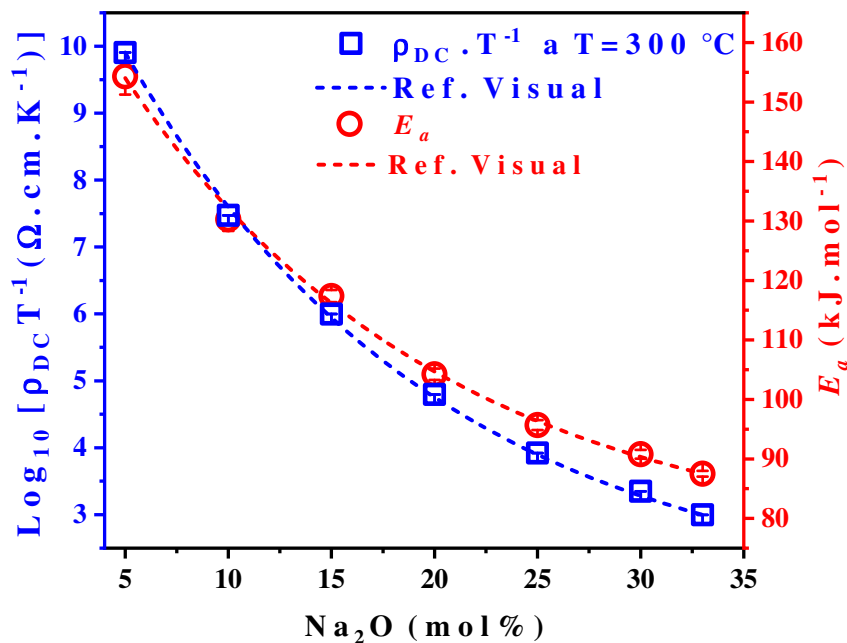
condutividade DC, σ_{DC} , com variações em ordens de grandeza semelhantes. A Tabela 5 confirma as análises das amostras, mostrando que a mobilidade iônica e os mecanismos de condução por *hopping* são consistentes entre as composições, com variações proporcionais de σ_{DC} e ρ_{DC} , refletindo o impacto da estrutura vítrea no sistema CaNaBO- x , além de manterem a proporcionalidade dos tempos de relaxação, τ_P , da ordem de 10^7 . Note também que os valores da constante dielétrica listados na Tabela 5 concordam bem com os valores já indicados na Subseção 4.5.3, e tem uma dependência muito pequena com relação a composição, comparativamente ao enorme aumento de condutividade elétrica. Assim, os dados confirmam a influência significativa da substituição de Ca^{2+} por Na^+ na estrutura vítrea, bem como a presença de oxigênios não ligantes (NBOs), ambos impactando a condutividade e o comportamento de relaxação de maneira similar. Isso sugere que o transporte iônico nos vidros boratos segue os mecanismos de *hopping*, nos quais os íons precisam superar barreiras energéticas entre os sítios da rede [162]. Os valores de energia de ativação aparente, E_a , foram extraídos a partir dos ajustes lineares dos gráficos de Arrhenius das Figura 27 e Figura 29. A Figura 30(a-b) representa graficamente estes valores e também apresenta o comportamento do logaritmo de $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$ e τ_P na temperatura de 300 °C.

Os gráficos da Figura 30 mostram uma correlação clara entre os parâmetros e a energia de ativação aparente, que diminui conforme a substituição do CaO por Na₂O. Os valores obtidos de E_a para cada composição estão resumidos na Tabela 6, sendo expressos em kJ/mol e eV. Observa-se uma queda significativa de E_a , variando de aproximadamente 1,6 eV em $x = 05$ para aproximadamente 0,9 eV em $x = 33$, considerando a resposta de $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$ e de τ_P . A energia de ativação está relacionada à barreira energética que os íons precisam superar para realizar o transporte iônico, e essas extrações seguem as relações descritas pelas Equações (53) e (55).

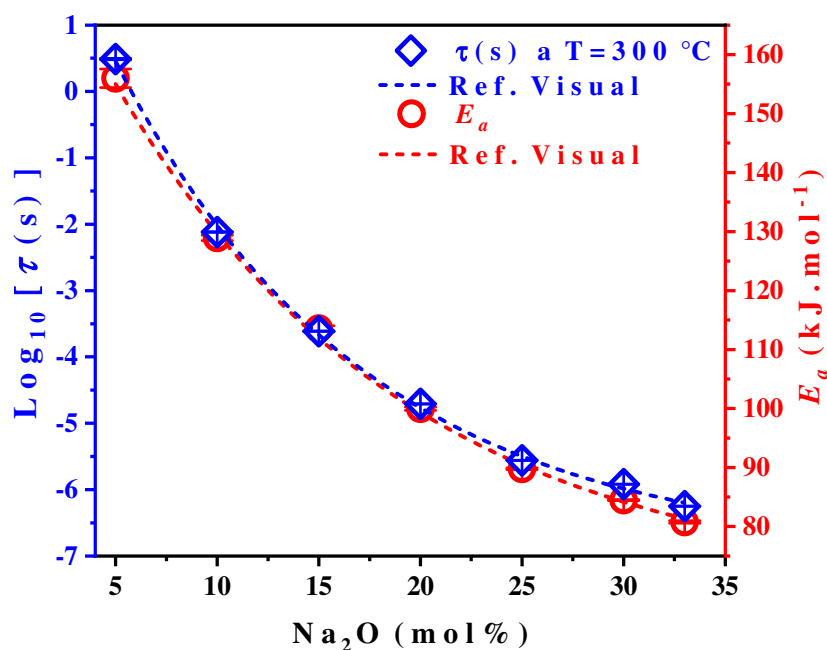
Tabela 5 - Valores de condutividade, σ_{DC} , e resistividade, ρ_{DC} , obtidos ajuste de circuito equivalente; tempo de relaxação, τ_P , obtido pelo ajuste KWW; e κ' pela identidade dada pela Equação (63), para as amostras de vidro CaNaBO- x a 300 °C.

Composição	σ_{DC} (S/cm)	ρ_{DC} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	τ_P (s)	κ'
CaNaBO-05	$(2,16 \pm 0,09) \times 10^{-13}$	$(4,6 \pm 0,2) \times 10^{12}$	$(3,07 \pm 0,07) \times 10^0$	$(7,5 \pm 0,2)$
CaNaBO-10	$(5,9 \pm 0,1) \times 10^{-11}$	$(1,70 \pm 0,04) \times 10^{10}$	$(7,6 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	$(5,06 \pm 0,08)$
CaNaBO-15	$(1,76 \pm 0,04) \times 10^{-9}$	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^8$	$(2,44 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(4,84 \pm 0,06)$
CaNaBO-20	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^7$	$(1,96 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	$(6,16 \pm 0,06)$
CaNaBO-25	$(2,1 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$(4,8 \pm 0,3) \times 10^6$	$(2,76 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(6,53 \pm 0,03)$
CaNaBO-30	$(7,8 \pm 0,1) \times 10^{-7}$	$(1,28 \pm 0,02) \times 10^6$	$(1,21 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(10,65 \pm 0,06)$
CaNaBO-33	$(1,76 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(5,69 \pm 0,08) \times 10^5$	$(5,63 \pm 0,05) \times 10^{-7}$	$(11,17 \pm 0,09)$

Figura 30 - Gráfico de energia de ativação aparente, E_a , extraídos dos gráficos de Arrhenius da (a) da resistividade, $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$; e (b) do tempo de relaxação, τ_p , em função da quantidade molar de Na_2O nos sistemas CaNaBO-x . Os valores do logaritmo das mesmas propriedades aferidas na temperatura de 300 °C são mostrados de forma comparativa.



(a)



(b)

Os valores de energia de ativação extraídos dos dados de τ_p mostram uma boa concordância com aqueles obtidos de $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$, reforçando a dependência da mobilidade iônica e o comportamento previsto pela Equação de Arrhenius, e a relevância desses processos no

sistema CaNaBO-*x*. A troca iônica de Ca^{2+} para Na^+ reduz a energia de ativação, refletindo uma menor barreira para a condução [130,133,151,159,162].

A análise dos dados revela que todo o sistema, estudado por meio dos mecanismos investigados pela espectroscopia de impedância, apresenta uma correlação clara entre os fenômenos elétricos e as barreiras de ativação, além de uma modificação significativa na estrutura vítrea do sistema CaNaBO, provocada pela substituição de Ca^{2+} por Na^+ . Essa substituição reduz consistentemente as barreiras energéticas para o transporte de íons, favorecendo o comportamento elétrico, como evidenciado pelos valores de energia de ativação. Essa relação reforça a interação entre os processos de relaxação dielétrica, condução iônica e condutividade elétrica, sendo de particular relevância para aplicações que demandem valores específicos de condutividade/resistividade e constante dielétrica de materiais sólidos.

Tabela 6 - Valores da energia de ativação aparente, E_a , dados em kJ/mol e eV, calculados a partir da resistividade, ρ_{DC} , e tempo de relaxação, τ_P , das amostras CaNaBO-*x*.

Composição	ρ_{DC}		τ_P	
	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)	E_a (kJ/mol)	E_a (eV)
CaNaBO-05	154 ± 3	$1,56 \pm 0,03$	156 ± 2	$1,65 \pm 0,02$
CaNaBO-10	130 ± 2	$1,35 \pm 0,02$	$128,9 \pm 0,5$	$1,364 \pm 0,005$
CaNaBO-15	117 ± 1	$1,22 \pm 0,01$	$113,5 \pm 0,5$	$1,201 \pm 0,005$
CaNaBO-20	104 ± 1	$1,08 \pm 0,009$	$100,0 \pm 0,3$	$1,058 \pm 0,003$
CaNaBO-25	$95,7 \pm 0,8$	$0,99 \pm 0,009$	$89,8 \pm 0,1$	$0,950 \pm 0,001$
CaNaBO-30	$90,8 \pm 0,7$	$0,94 \pm 0,008$	$83,6 \pm 0,6$	$0,884 \pm 0,006$
CaNaBO-33	$87,5 \pm 0,5$	$0,91 \pm 0,005$	$80,6 \pm 0,2$	$0,853 \pm 0,002$

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Vidros boratos no sistema ternário $(33,33-x)\text{CaO} - x\text{Na}_2\text{O} - 66,67\text{B}_2\text{O}_3$, com x variando de 5 a 33 % em mol, foram estudados quanto às propriedades estruturais, térmicas, elétricas e ópticas. A caracterização foi realizada por Difratomia de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectroscopia de absorção óptica no ultravioleta-visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Impedância (EI), permitindo avaliar o impacto dos modificadores mistos e da substituição progressiva de CaO por Na₂O, bem como a influência da temperatura nos mecanismos de condução iônica e relaxação dielétrica.

As amostras preparadas, homogêneas e transparentes, apresentaram estrutura amorfa, com difratogramas de Raios X (DRX) exibindo apenas halos largos, típicos de materiais vítreos, confirmando a homogeneidade das composições, independentemente da proporção de Na₂O. A análise de transmitância no UV-Vis revelou alta transparência (acima de 80 %) na faixa de 342 a 1000 nm, com queda progressiva até o comprimento de onda de corte ($\lambda_{cut-off}$) abaixo de 190 nm. O aumento de Na₂O melhorou a transparência no UV, porém as amostras com 30 % e 33 % em mol de sódio tornaram-se levemente opacas ao longo do tempo, devido à higroscopicidade, exigindo manuseio cuidadoso.

A análise térmica diferencial (DTA) mostrou que a substituição de CaO por Na₂O nas amostras vítreas reduziu gradualmente a temperatura de transição vítrea (T_g), indicando menor necessidade de energia para essa transição à medida que a concentração de Na₂O aumenta. A estabilidade térmica, avaliada pelos parâmetros ΔT , K_H , K_W e K_{LL} , revelou que as composições iniciais ($x = 5, 10, 15$ e 20 % em mol) apresentaram maior resistência à cristalização.

A caracterização elétrica por espectroscopia de impedância demonstrou a influência significativa do sódio nas propriedades elétricas das amostras vítreas. A metalização com ouro permitiu medições precisas, embora tenha limitado a temperatura máxima a 425 °C para evitar degradação do eletrodo. Os diagramas de Nyquist exibiram um único arco semicircular, típico de materiais homogêneos com relaxação dielétrica. A substituição de Ca²⁺ por Na⁺ reduziu drasticamente a resistividade elétrica DC, com variações de até sete ordens de grandeza entre as amostras com menor e maior teor de sódio a 300 °C. Comparando a amostra sem Na₂O com a de maior concentração, a diferença chegou a dez ordens de grandeza, evidenciando o impacto significativo do Na⁺ na condução iônica. Ademais, as medidas em isotermais validaram a eficiência e confiabilidade da célula de aquecimento construída no LMCA/FACET, atingindo os objetivos inicialmente propostos.

O fator α de descentralização dos semicírculos nos diagramas de Nyquist diminuiu com o aumento da temperatura e da concentração de Na_2O , indicando uma contribuição relevante na condução iônica e na modificação estrutural do vidro. Esse comportamento revela maior desordem na estrutura vítrea, como confirmado pelas análises térmicas e por resultados de FTIR previamente obtidos para essas mesmas composições.

A condutividade AC apresentou maior dispersão em frequências elevadas e temperaturas mais altas, refletindo o aumento da mobilidade iônica com a substituição de cálcio por sódio, que facilitou saltos iônicos mais eficientes. A condutividade DC predominou em baixas frequências, estabilizando em um platô e refletindo a relaxação iônica eficiente, com influências dos eletrodos em altas temperaturas nas composições com maior concentração de sódio. Em frequências mais altas, a condutividade AC evidenciou saltos iônicos de curta distância (*hopping*), em frequências acima de 10^5 Hz observou-se indício de perda quase constante (NCL), possivelmente associada a efeitos parasitários. O expoente S , variando entre 0,61 e 0,68, indicou uma transição nos mecanismos de condução, conforme previsto pela Lei de Jonscher, evidenciando a maior influência do Na^+ no processo de transporte iônico. Esse comportamento é consistente com os modelos CBH e JRM de Funke, que relacionam a maior mobilidade iônica à desordem estrutural e à presença de oxigênios não ligantes (NBO).

A constante dielétrica κ' apresentou aumento com a elevação do teor de Na_2O e com o aumento da temperatura, sobretudo em baixas frequências. Esse comportamento está associado à maior concentração de íons móveis e à intensificação dos processos de polarização interfacial e de condução iônica, favorecendo o acúmulo de cargas nas interfaces eletrodo/amostra. Em frequências elevadas, κ' diminuiu em virtude da incapacidade dos portadores de carga acompanharem as rápidas oscilações do campo elétrico, reduzindo a contribuição dos mecanismos de polarização lenta.

Observou-se ainda que as composições com $x \leq 25$ apresentaram um platô de κ' entre aproximadamente 5,4 e 6,8, enquanto as amostras CaNaBO-30 e CaNaBO-33 atingiram valores próximos de 10,5, indicando maior contribuição dos processos de polarização e condução iônica nas maiores concentrações de Na_2O . Esses resultados são consistentes com os parâmetros elétricos extraídos e discutidos ao longo da Seção 4.5, bem como com a literatura reportada para sistemas vítreos similares.

Com o aumento da temperatura, o módulo elétrico imaginário M'' deslocou os picos ω_p para frequências mais altas, indicando maior mobilidade iônica e processos termoativados. Esse comportamento confirma um sistema não-Debye, com tempos de relaxação assimétricos,

sugerindo que a mobilidade dos íons é afetada por diferentes tempos de relaxação. A relativa assimetria dos picos de M'' sugere que, apesar das variações nas larguras, os mecanismos de condução iônica permanecem associados ao processo dominante em torno da frequência característica ω_p . A adição de Na^+ aumentou a mobilidade iônica, reduzindo os tempos de relaxação e flexibilizando a rede vítrea. Abaixo de ω_p , os íons se movem por longas distâncias, dominando a condutividade DC, enquanto acima de ω_p , observam-se movimentos mais localizados, associados a mecanismos de *hopping* de curta distância.

A normalização de M''/M_p'' e a sobreposição das curvas indicaram um processo de relaxação homogêneo nas composições com maior concentração de Ca^{2+} , onde o processo de relaxação é mais estável. Nas composições com maior teor de Na_2O , a dispersão dos tempos de relaxação aumentou, especialmente em altas frequências, devido à maior mobilidade dos íons Na^+ , interferindo diretamente no processo de relaxação. Essa relação entre a dispersão dos tempos de relaxação e a concentração de sódio sugere que a interação dos íons com a estrutura vítrea é um fator determinante.

Os valores do expoente β , obtidos a partir do ajuste KWW, situaram-se entre aproximadamente 0,5 e 0,7, confirmando a natureza não-Debye do sistema e indicando uma dispersão moderada dos tempos de relaxação, dependente principalmente da composição. O deslocamento de ω_p para frequências mais altas com o aumento da temperatura, juntamente com a redução de τ_p , evidenciou o caráter termoativado do processo e o aumento da mobilidade iônica com a substituição progressiva de Ca^{2+} por Na^+ no sistema CaNaBO_x . Observou-se que a relação $S + \beta \approx 1$ não é plenamente atendida, embora permaneça uma interdependência entre esses parâmetros, conforme previsto para sistemas iônicos complexos.

O gráfico de Arrhenius revelou comportamento linear típico de processos termoativados, indicando que $\sigma_{DC} \cdot T$ e τ_p são controlados por barreiras energéticas associadas ao mecanismo de *hopping*. Nas composições mais ricas em sódio, a transição de BO_3 para BO_4 e a presença de oxigênios não ligantes (NBO) favoreceram o aumento da mobilidade iônica. A energia de ativação aparente (E_a), extraída de $\rho_{DC} \cdot T^{-1}$ e $\sigma_{DC} \cdot T$ e τ_p , diminuiu de 1,56 eV ($x = 5\%$) para 0,88 eV ($x = 33\%$), evidenciando a redução das barreiras energéticas com a substituição de Ca^{2+} por Na^+ . Embora a variação com a composição não seja estritamente linear, observa-se clara correlação entre modificação estrutural, dinâmica de relaxação e condução iônica, confirmando a elevada mobilidade nas amostras com maior teor de Na_2O e seu potencial para aplicações em eletrólitos sólidos.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

6 TRABALHOS FUTUROS

Para expandir o entendimento dos resultados de espectroscopia de impedância (EI) em relação aos mecanismos de condução iônica e relaxação dielétrica em sólidos, incluindo vidros boratos modificados, alguns caminhos futuros podem ser explorados. A aplicação da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) poderá complementar e validar os resultados obtidos por técnicas como Raio-X e FTIR, oferecendo uma análise mais detalhada da estrutura atômica das amostras. Essa abordagem permitirá investigar com maior precisão os ambientes locais de coordenação e as interações na rede vítrea, contribuindo para uma correlação mais direta entre estrutura e propriedades elétricas.

Por outro lado, do ponto de vista técnico, propõe-se o aprimoramento do sistema de controle de temperatura nos experimentos de espectroscopia de impedância, tanto para aquecimento quanto para resfriamento. Sugere-se um sistema complementar com variação de temperatura entre $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando um elemento Peltier acoplado a uma câmara de vácuo, a fim de reduzir interferências associadas à umidade e à interação com a atmosfera em amostras sensíveis.

Essa ampliação da faixa térmica permitirá investigar com maior precisão os processos de relaxação em regimes ainda não explorados neste estudo. Além disso, o forno existente pode ser aprimorado com um sistema de resfriamento forçado por fluido refrigerante, permitindo uma descida controlada da temperatura e reduzindo o tempo de estabilização térmica entre medidas, o que contribuirá para maior eficiência experimental e reprodutibilidade dos resultados.

REFERÊNCIAS

- [1] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2nd ed. Cambridge CB4 OWF, UK: The Royal Society of Chemistry, 2005. 308 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/9781847551160>>. ISBN 9780854046393.
- [2] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Tradução de W. D. Scott; C. Massart. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 1991. 521 p. ISBN 0521355826.
- [3] VARSHNEYA, A. K.; MAURO, J. C. **Fundamentals of inorganic glasses**. Third edition ed. Amsterdam, Netherlands; Cambridge, MA: Elsevier, 2019. 735 p. ISBN 9780128162255.
- [4] MUSGRAVES, J. D.; HU, J.; CALVEZ, L. (Orgs.). **Springer Handbook of Glass**. Cham: Springer International Publishing, 2019. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-93728-1>>. ISBN 9783319937267.
- [5] BENGISU, M. Borate glasses for scientific and industrial applications: a review. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 5, p. 2199-2242, mar. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-015-9537-4>>.
- [6] CALAHOO, C.; WONDRACZEK, L. Ionic glasses: Structure, properties and classification. **Journal of Non-Crystalline Solids: X**, v. 8, p. 100054, dez. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S259015912030011X>>.
- [7] MAURO, J. C.; ZANOTTO, 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, set. 2014. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijag.12087>>.
- [8] AQDIM, S. *et al.* Design, synthesis and structural properties of borate glasses: Towards an alkali-free bioactive glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 597, p. 121876, dez. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309322004719>>.
- [9] DUYGU, E.; ALDO, R. B.; KAI, Z. Borate Bioactive Glasses (BBG): Bone Regeneration, Wound Healing Applications, and Future Directions. **ACS Applied Bio Materials**, v. 5, n. 8, p. 3608-3622, 2022. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsabm.2c00384>>.
- [10] WANG, C. **Theory and Application of Rare Earth Materials**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-981-19-4178-8>>. ISBN 9789811941771.
- [11] PYE, L. D.; FRÉCHETTE, V. D.; KREIDL, N. J. (Orgs.). **Borate Glasses: Structure, Properties, Applications**. Boston, MA: Springer US, 1978. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-3357-9>>. ISBN 9781468433593.
- [12] DUFFY, J.A.; INGRAM, M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, n. 3, p. 373-410, ago. 1976. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309376900272>>.

- [13] OSIPOV, A. A.; OSIPOVA, L. M. Structure of glasses and melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system from high-temperature Raman spectroscopic data: II. Superstructural units in melts. **Glass Physics and Chemistry**, v. 35, n. 2, p. 132-140, abr. 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S1087659609020023>.
- [14] 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. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00432-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00432-7).
- [15] PYE, L. D.; STEVENS, H. J.; LACOURSE, W. C. (Orgs.). **Introduction to Glass Science: Proceedings of a Tutorial Symposium held at the State University of New York, College of Ceramics at Alfred University, Alfred, New York, June 8-19, 1970**. Boston, MA: Springer US, 1972. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-0328-3>. ISBN 9781475703306.
- [16] DUA, V.; ARYA, S. K.; SINGH, K. Review on transition metals containing lithium borate glasses properties, applications and perspectives. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 21, p. 8678-8699, jun. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s10853-023-08567-4>.
- [17] KERNER, R.; SANTOS-LOFF, D.-M.; ROSA, A. C. Evolution of Local Structures in Alkali-Borate Glasses. **Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 65, n. 2, apr. 2024, p. 33-44. Disponível em: <https://doi.org/10.13036/17533562.65.2.16>.
- [18] MURTHY, M. K.; MURTHY, K. S. N.; VEERAAIAH, N. Dielectric properties of $\text{NaF}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with certain transition metal ions. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 285-293, ago. 2000. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02720084>.
- [19] SCHLEITWEILER, P. M.; JOHNSON, W. B. Conductivity in $\text{PbI}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. **Solid State Ionics**, v. 18-19, p. 393-396, 1 jan. 1986. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167273886901487>.
- [20] GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. Lead fluoroborate glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 9, p. 4450-4453, 1 nov. 1988. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jap/article/64/9/4450/561401/Lead-fluoroborate-glasses>.
- [21] BUTENKOV, D. *et al.* New Glasses in the $\text{PbCl}_2-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ System: Structure and Optical Properties. **Ceramics**, v. 6, n. 3, p. 1348-1364, 27 jun. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-6131/6/3/83>.
- [22] HORDIEIEV, Y. S. *et al.* Synthesis, structure and properties of $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. **Chalcogenide Letters**, v. 19, n. 12, p. 891-899, 21 dez. 2022. Disponível em: https://chalcogen.ro/891_HordieievY.pdf.
- [23] NARESH, P. *et al.* Preparation and Characterization of melt derived $\text{CaO}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ containing borate glass for multiple application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 589, p. 121642, ago. 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309322002435>.

- [24] YANG, S.-H.; XUE, H.; GUO, S.-P. Borates as promising electrode materials for rechargeable batteries. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 427, p. 213551, jan. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854520301247>>.
- [25] ALMUQRIN, A. H. *et al.* Characterization of glasses composed of PbO, ZnO, MgO, and B₂O₃ in terms of their structural, optical, and gamma ray shielding properties. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 56, n. 7, p. 2842-2849, jul. 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1738573324001074>>.
- [26] NAGA RAJU, G. *et al.* The structural role of chromium ions on the improvement of insulating character of ZnO–ZnF₂–B₂O₃ glass system by means of dielectric, spectroscopic and magnetic properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 373, n. 2, p. 297-305, mar. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452605013852>>.
- [27] MARTIN, S. W.; BISCHOFF, C.; SCHULLER, K. Composition Dependence of the Na⁺ Ion Conductivity in 0.5Na₂S + 0.5[xGeS₂ + (1 – x)PS_{5/2}] Mixed Glass Former Glasses: A Structural Interpretation of a Negative Mixed Glass Former Effect. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 51, p. 15738-15751, 24 dez. 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b07383>>.
- [28] ISHIHARA, D. *et al.* Borosilicate sol-gel bioactive glasses and the effect of borate content on structure-property relationships. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 114, p. 106-116, 2025. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10971-023-06075-0>>.
- [29] KAO, M. H. *et al.* Advanced Bioactive Glasses: The Newest Achievements and Breakthroughs in the Area. **Nanomaterials**, v. 13, n. 16, p. 2287, 9 ago. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/13/16/2287>>.
- [30] ABODUNRIN, O. D.; EL MABROUK, K.; BRICHA, M. A review on borate bioactive glasses (BBG): effect of doping elements, degradation, and applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 11, n. 5, p. 955-973, 2023. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=D2TB02505A>>.
- [31] DU, A. *et al.* A Crosslinked Polytetrahydrofuran-Borate-Based Polymer Electrolyte Enabling Wide-Working-Temperature-Range Rechargeable Magnesium Batteries. **Advanced Materials**, v. 31, n. 11, p. 1805930, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201805930>>.
- [32] DUCHÊNE, L. *et al.* A stable 3 V all-solid-state sodium-ion battery based on a *closo*-borate electrolyte. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 12, p. 2609-2615, 2017. Disponível em: <<https://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE02420G>>.
- [33] JIN, M. *et al.* A novel high-voltage solid electrolyte of Na₃B₂₄H₂₃ for 4 V all-solid-state sodium battery. **Chemical Engineering Journal**, v. 455, p. 140904, jan. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894722063847>>.
- [34] JIN, M.; OTHERS. A Practical Nonflammable Na₄B₃₆H₃₄-Based Hydroborate Electrolyte for High-Voltage All-Solid-State Sodium Batteries. **ACS Energy Letters**, v. 9, p. 1176-1183, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00112>>.

- [35] FLEURY, V. Branched fractal patterns in non-equilibrium electrochemical deposition from oscillatory nucleation and growth. **Nature**, v. 390, n. 6656, p. 145-148, nov. 1997. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/36522>.
- [36] RÜSSEL, C. Oriented crystallization of glass. A review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 212-218, 1 out. 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309397002718>.
- [37] DE SOUZA, J. E. **Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B_2O_3 -PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea**. Tese (Doutorado em Física Aplicada), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/t.76.2010.tde-15072010-113500>.
- [38] ROJAS, S. S. *et al.* Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with Eu³⁺. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 398-399, p. 57-61, 1 set. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309314001835>.
- [39] PIMENTEL, N.B. *et al.* Structural and electrical characterization of glasses in the Li₂O–CaO–B₂O₃ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 499, p. 272-277, nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.024>.
- [40] RAVAINÉ, D. Glasses as solid electrolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, XIIth International Congress on Glass, v. 38-39, p. 353-358, 1 maio 1980. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309380904445>.
- [41] HONA, R. K. *et al.* Alkali Ionic Conductivity in Inorganic Glassy Electrolytes. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, v. 11, n. 07, p. 31-72, 2023. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/doi.aspx?doi=10.4236/msce.2023.117004>.
- [42] FERLONI, P.; MAGISTRIS, A. New materials for solid state electrochemistry. **Le Journal de Physique IV**, v. 04, n. C1, p. C1-3-C1-15, jan. 1994. Disponível em: <http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:1994101>.
- [43] PRADEL, A.; RIBES, M. Ionic conductive glasses. **Materials Science and Engineering: B**, v. 3, n. 1, p. 45-56, 1 jul. 1989. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510789901773>.
- [44] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 13-24, 2001. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/vidros.pdf>.
- [45] VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Boston: Academic Press, 1994. 570 p. ISBN 9780127149707.
- [46] ANGELINI, I.; GRATUZE, B.; ARTIOLI, G. Glass and other vitreous materials through history. In: ARTIOLI, G.; OBERTI, R. **The Contribution of Mineralogy to Cultural Heritage**, London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2019. p. 87-150. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/minersoc/books/edited-volume/2209/chapter/123362381/Glass-and-other-vitreous-materials-through-history>. ISBN 9780903056618.

- [47] MORSE, D. L.; EVENSON, Jeffrey W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409-412, dez. 2016. Disponível em: <<https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/ijag.12242>>.
- [48] GREAVES, G. N.; SEN, S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. **Advances in Physics**, v. 56, n. 1, p. 1-166, jan. 2007. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730601147426>>.
- [49] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, set. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309317302685>>.
- [50] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 10th edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018. Disponível em: <[https://ftp.idu.ac.id/wp-content/uploads/ebook/tdg/TEKNOLOGI%20REKAYASA%20MATERIAL%20PERTAHANAN/Materials%20Science%20and%20Engineering%20An%20Introduction%20by%20William%20D.%20Callister,%20Jr.,%20David%20G.%20Rethwisch%20\(z-lib.org\).pdf](https://ftp.idu.ac.id/wp-content/uploads/ebook/tdg/TEKNOLOGI%20REKAYASA%20MATERIAL%20PERTAHANAN/Materials%20Science%20and%20Engineering%20An%20Introduction%20by%20William%20D.%20Callister,%20Jr.,%20David%20G.%20Rethwisch%20(z-lib.org).pdf)>. ISBN 9781119405399.
- [51] HOLGATE, S. A. **Understanding solid state physics**. Second edition ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1201/b15977>>. ISBN 978-0-367-24985-4.
- [52] GUTZOW, Ivan S.; SCHMELZER, Jörn W.P. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-34633-0>>. ISBN 9783642346323.
- [53] TAYLOR, P. Craig et al. **The World Scientific Reference of Amorphous Materials: Structure, Properties, Modeling and Applications. Volume 1: Structure, Properties, Modeling and Applications of Amorphous Chalcogenides**. Singapore: World Scientific, 2021. 1 v. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11697-vol1>>. ISBN 9789811215568.
- [54] PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1982. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5918-7>>. ISBN 9789400959200.
- [55] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, out. 1932. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006>>.
- [56] WRIGHT, A. C.; FELLER, S. A.; HANNON, A. C. (Orgs.). **Borate glasses, crystals & melts: proceedings of the Second International Conference on Borates Glasses, Crystals and Melt held at The Cosener's House, Abingdon, UK on 22-25 July 1996**. Sheffield: Society of Glass Technology, 1997. 554 p. Disponível em: <<https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/ADA333393.pdf>>. ISBN 9780900682230.
- [57] BLAKEMORE, J. S. **Solid state physics**. 2nd ed. Cambridge [Cambridgeshire]; New York: Cambridge University Press, 1985. 506 p. ISBN 9780521309325.
- [58] SEN, S. Dynamics in inorganic glass-forming liquids by NMR spectroscopy. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 116, p. 155-176, fev. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079656519300494>>.

- [59] SCHOLZE, H. **Glass: Nature, Structure, and Properties**. 1. ed. New York, NY: Springer New York, 1991. XIV, 454 p. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-9069-5>>. ISBN 9781461390718.
- [60] KAMITSOS, E. I.; CHRYSSIKOS, G. D. Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies. **Journal of Molecular Structure**, v. 247, p. 1-16, jul. 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002228609187058P>>.
- [61] FEITOSA, C. A. C. **Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂-BaO-B₂O₃**. texto – Universidade de São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-11112013-165012/>>.
- [62] MANIU, D. *et al.* Raman study on B₂O₃-CaO glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 651-653, p. 485-488, jun. 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286003001297>>.
- [63] ROJAS, S. S. **Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇-CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente**. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-19092007-114452/>>.
- [64] CARLSON, E. T. The system: CaO – B₂O₃. **Bureau of Standards Journal of Research**, v. 9, p. 825-832, 1932. Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/9/jresv9n6p825_A2b.pdf>.
- [65] PIMENTEL, N. B. **Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato do sistema B₂O₃-CaO-Li₂O**. Dissertação de mestrado (Físico-Química) - Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Grande Dourados - MS, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/1485>>.
- [66] SILVA, B. D. **Vidros boratos de cálcio e sódio: preparação e propriedades**. Universidade Federal da Grande Dourados, 2022. Disponível em: <<http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/5565>>.
- [67] BANNWART, E. S. **Propriedades físico-químicas de vidros boratos de cálcio e lítio puros e dopados com Dy³⁺ com potencial para dosímetros termoluminescentes**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2019. Disponível em: <<https://files.ufgd.edu.br/arquivos/arquivos/78/MESTRADO-DOUTORADO-CIENCIA-TECNOLOGIA-AMBIENTAL/Teses Defendidas/7 TESE - Texto Completo%20FINAL.pdf>>.
- [68] MOREY, G. W.; MERWIN, H. E. Phase Equilibrium Relationships in the Binary System, Sodium Oxide-Boric Oxide, with Some Measurements of the Optical Properties of the Glasses. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n. 11, p. 2248-2254, 1 nov. 1936. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja01302a048>>.
- [69] WANG, Chong *et al.* Thermodynamic optimization of the Na₂O-B₂O₃ pseudo-binary system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 24, n. 1, p. 12-20, 1 fev. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11669-003-0003-7>>.

- [70] KAO, K-C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes**. Amsterdam ; Boston: Academic Press, 2004. 581 p. ISBN 9780123965615.
- [71] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. 680 p. ISBN 9780471415268.
- [72] PANDEY, Lakshman *et al.* **Analytical Impedance Spectroscopy: Basics and Applications**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2023. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781003091387>>. ISBN 9781003091387.
- [73] 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, jul. 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400019>>.
- [74] ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6th ed. Stamford: Cengage Learning, 2010. 944 p. Disponível em: <<https://anupturnedworld.wordpress.com/wp-content/uploads/2016/06/askeland-the-science-and-engineering-of-materials.pdf>>. ISBN 9780495286027.
- [75] 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, n. 1, p. 25-50, 25 maio 1987. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002207288785249X>>.
- [76] JONSCHER, A. K. The ‘universal’ dielectric response. **Nature**, v. 267, n. 5613, p. 673-679, 1 jun. 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/267673a0>>.
- [77] KANOUN, O. **Progress Reports on Impedance Spectroscopy: Measurements, Modeling, and Application**. 1. ed. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2017. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110449822/html>>. ISBN 9783110447569.
- [78] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1376-1388, 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605007991>>.
- [79] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken, N.J: Wiley, 2008. 523 p. (The Electrochemical Society series). ISBN 9780470041406.
- [80] BARSOUKOV, E; MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications**. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. 595 p. Disponível em: <<https://www.biodyn.ro/course/literatura/Impedance%20Spectroscopy%20Theory%20Experiment%20And%20Applications%20Wiley%202004.pdf>>. ISBN 9780471647492.
- [81] GABRIELLI, Claude. **Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. Technical Report Number 004/83 Solartron Analytical (Solartron Group Ltd)**. Paris, France: Centre National de la Recherche Scientifique, Université P. et M. Curie, 1998. Disponível em: <https://www.lise.upmc.fr/sites/default/files/users/user56/Monographie_Solartron_Gabrielli.pdf>.

- [82] MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 289-305, 1 maio 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF02368532>>.
- [83] DEBYE, P. Polar molecules. New York: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929. 172 p.
- [84] BOUKAMP, B. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, v. 20, n. 1, p. 31-44, fev. 1986. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273886900317>>.
- [85] LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. New York, NY: Springer New York, 2014. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8933-7>>. ISBN 9781461489320.
- [86] BIANCHI, R. F. *et al.* Alternating electrical conductivity of polyaniline. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 9, p. 4602-4607, 1 mar. 1999. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/110/9/4602/293992/Alternating-electrical-conductivity-of-polyaniline>>.
- [87] MACDONALD, J. R. Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion immittance data: electrode polarization, bulk, and generation–recombination effects. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, n. 49, p. 495101 (15pp), 15 dez. 2010. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/22/49/495101>>.
- [88] KARMAKAR, S. Impedance Spectroscopy for Electroceramics and Electrochemical System. **Advanced Energy Conversion Materials**, v. 6, n. 1, p. 10-56, 2025. Disponível em: <<https://doi.org/10.37256/aecm.6120255567>>.
- [89] ZHANG, Lei *et al.* Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy for solid-state batteries. **Energy Storage Materials**, v. 69, p. 103378, maio 2024. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405829724002058>>.
- [90] WEST, R.; SINCLAIR, C.; HIROSE, N. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, v. 1, n. 1, p. 65-71, 1 jan. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1009950415758>>.
- [91] RAISTRICK, I. D. Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science. **Annual Review of Materials Research**, v. 16, p. 343-370, 1 ago. 1986. Disponível em: <<https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev.ms.16.080186.002015>>.
- [92] 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, 1 dez. 1969. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369769900390>>.
- [93] CHUNG, D. D. L. Pitfalls and Methods in the Measurement of the Electrical Resistance and Capacitance of Materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, n. 12, p. 6567-6574, dez. 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11664-021-09223-w>>.

- [94] LVOVICH, V. F. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**. 1. ed. Wiley, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118164075>. ISBN 9780470627785.
- [95] ITAGAKI, M. *et al.* Electrochemical Impedance and Complex Capacitance to Interpret Electrochemical Capacitor. **Electrochemistry**, v. 75, n. 8, p. 649-655, 2007. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/75/8/75_8_649/article.
- [96] CALLEGARO, L. **Electrical Impedance: Principles, Measurement, and Applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, p. 308, 2013. ISBN 9781439849118.
- [97] YUAN, Xiao-Zi *et al.* **Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells**. London: Springer London, p. 428, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-84882-846-9>. ISBN 9781848828452.
- [98] 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, 1 ago. 1995. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2050068/meta>.
- [99] SOUZA, J. E. **Estudo das propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo pela técnica de espectroscopia de impedância**. São Carlos – SP, Instituto de Física de São Carlos, Dissertação de Mestrado, 2005, 91p. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-31012006-162000/>.
- [100] RAMÍREZ-GONZÁLEZ, J.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and Dielectric Spectroscopy of Functional Materials: A Critical Evaluation of the Two Techniques. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 170, n. 11, p. 116504, 1 nov. 2023. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ad09fa>.
- [101] LAZANAS, A. C.; PRODRONIDIS, M. I. Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Tutorial. **ACS Measurement Science Au**, v. 3, n. 3, p. 162-193, 21 jun. 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>.
- [102] ALJARRAH, M.; SALMAN, F. A Simple Analysis of Impedance Spectroscopy: Review. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series D**, v. 102, n. 1, p. 237-242, jun. 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s40033-021-00252-7>.
- [103] HABEKOST, A. Fundamentals and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy - A Didactic Perspective. **World Journal of Chemical Education**, v. 9, n. 1, p. 14-21, 27 dez. 2020. Disponível em: <http://pubs.sciepub.com/wjce/9/1/3/index.html>.
- [104] JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. London: Chelsea Dielectrics Press Ltd, 1983. 380 p. ISBN 0950871109.
- [105] COTTIS, R.; TURGOOSE, S. **Electrochemical Impedance and Noise**. Houston, TX: NACE International, 1999. ISBN 1575900939.

- [106] MEHRER, Helmut. **Diffusion in Solids**. Springer Series in Solid-State Sciences. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. 155 v. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-71488-0>>. ISBN 978-3-540-71486-6.
- [107] WOODWARD, W. H. H. Broadband Dielectric Spectroscopy - A Practical Guide. In: WOODWARD, W. H. H. (Org.). **ACS Symposium Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 2021. p. 3-59. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2021-1375.ch001>>. ISBN 9780841298484.
- [108] KREMER, F.; SCHÖNHALS, A. (Orgs.). **Broadband Dielectric Spectroscopy**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 739 p. 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-56120-7>>. ISBN 9783642628092.
- [109] GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, 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, Sept. 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed080p1062>>.
- [110] HISAM, R. et al. AC conductivity and dielectric behavior in mixed electronic-ionic $30\text{Li}_2\text{O}-4\text{MoO}_3-(66-x)\text{TeO}_2-x\text{V}_2\text{O}_5$ glass system. **Ionics**, v. 23, n. 6, p. 1423-1437, jun. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11581-017-1973-5>>.
- [111] SANKARAPPA, T. et al. AC conductivity and dielectric studies in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CoO-TeO}_2$ glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 889, n. 1-3, p. 308-315, out. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002228600800121X>>.
- [112] ABOUZARI, M. R. S. **Ion-conductivity of thin film Li-Borate glasses**. Inaugural dissertation for the degree of Doctor of Natural Sciences in the Department of Physics at the Faculty of Mathematics and Natural Sciences – Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, Germany, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/27660177_Ion-conductivity_of_thin_film_Li-Borate_glasses>.
- [113] BRETT, C. M. A. Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterisation and Application of Modified Electrodes for Electrochemical Sensors and Biosensors. **Molecules**, v. 27, n. 5, p. 1497, 23 fev. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/27/5/1497>>.
- [114] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 4, p. 341-351, 1 abr. 1941. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/9/4/341/218322/Dispersion-and-Absorption-in-Dielectrics-I>>.
- [115] DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and *n*-Propanol. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 12, p. 1484-1490, 1 dez. 1951. Disponível em: <<https://pubs.aip.org/jcp/article/19/12/1484/201974/Dielectric-Relaxation-in-Glycerol-Propylene-Glycol>>.
- [116] HAVRILIAC, S.; NEGAMI, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 14, n. 1, p. 99-117, jan. 1966. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polc.5070140111>>.

- [117] HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v. 8, p. 161-210, jan. 1967. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386167900213>.
- [118] DYRE, J. C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 5, p. 2456-2468, 1 set. 1988. Disponível em: <https://pubs.aip.org/jap/article/64/5/2456/16714/The-random-free-energy-barrier-model-for-ac>.
- [119] DYRE, J. C. Some Remarks on AC Conduction in Disordered Solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 135, n. 2-3, p. 219-226, nov. 1991. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309391904234>.
- [120] YADAV, N.; DHAR, R. Impedance Spectroscopy. In: SINGH, D. K.; PRADHAN, M.; MATERNY, A. (Orgs.). **Modern Techniques of Spectroscopy**. Progress in Optical Science and Photonics. Singapore: Springer Singapore, 2021. 13 v. p. 515-540. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-981-33-6084-6_19. ISBN 978-981-336-083-9.
- [121] HUNT, A. Non-Debye relaxation and the glass transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 160, n. 3, p. 183-227, ago. 1993. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309393912655>.
- [122] POLLAK, M.; GEBALLE, T. H. Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon. **Physical Review**, v. 122, n. 6, p. 1742-1753, 15 jun. 1961. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.122.1742>.
- [123] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1979. First published in paperback, 2012. 590 p. (International Series of Monographs on Physics). ISBN 9780199645336.
- [124] SCHER, H.; MONTROLL, E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids. **Physical Review B**, v. 12, n. 6, p. 2455-2477, 15 set. 1975. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.12.2455>.
- [125] ARIYOSHI, K. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals. **Electrochemistry**, v. 90, n. 10, p. 102007-102007, 31 out. 2022. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/90/10/90_22-66071/article.
- [126] JONSCHER, A. K. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. **Journal of Materials Science**, v. 16, n. 8, p. 2037-2060, ago. 1981. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00542364>.
- [127] JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, p. R57, jul. 1999. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/32/14/201>.
- [128] TIJARIA, M. et al. Effect of Na₂O on physical, structural and electrical properties of borate glasses. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 3722-3725, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214785320404055>.

- [129] HEIKAL, S.; MOKHTAR, H. M.; ABD EL-GHANY, W. A. Effect of CuO addition on the structural, electrical and dielectric properties of the sodium borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 667, p. 415142, out. 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452623005094>.
- [130] REDDY, N. S. *et al.* Ion transport and dielectric relaxation in phospho-vanadate glasses containing SO_4^{2-} ions. **Ionics**, v. 30, n. 1, p. 183-198, jan. 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11581-023-05247-w>.
- [131] ALMOND, D; DUNCAN, G; WEST, A. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. **Solid State Ionics**, v. 8, n. 2, p. 159-164, abr. 1983. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273883900796>.
- [132] ALMOND, D. P.; HUNTER, C. C.; WEST, A. R. The extraction of ionic conductivities and hopping rates from a.c. conductivity data. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 10, p. 3236-3248, out. 1984. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF00549810>.
- [133] BOORA, Mohini *et al.* Investigation of structural and impedance spectroscopic properties of borate glasses with high Li^+ concentration. **Solid State Ionics**, v. 368, p. 115704, 1 out. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273821001570>.
- [134] KASHIF, I. *et al.* Effect of alkali content on AC conductivity of borate glasses containing two transition metals. **Physica B: Condensed Matter**, v. 404, n. 21, p. 3842-3849, nov. 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452609006280>.
- [135] ELLIOTT, S. R. **Physics of Amorphous Materials**. London and New York: Longman Publishing Group, 1984. 386 p. ISBN 0582446368.
- [136] JAAFAR, N.; BEN RHAIEH, H.; BEN HAJ AMARA, A. Correlation between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Structural Properties of Amorphous Tunisian Metanacrite Synthetic Material. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1-10, 2014. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/469871/>.
- [137] MOYNIHAN, C. Description and analysis of electrical relaxation data for ionically conducting glasses and melts. **Solid State Ionics**, v. 105, n. 1-4, p. 175-183, 1 jan. 1998. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273897004621>.
- [138] ANDERSON, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. **Physical Review**, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1 mar. 1958. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.109.1492>.
- [139] BARANOVSKI, S. (Org.). **Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics**. 1. ed. Chichester-UK: John Wiley & Sons Ltd., 2006. 498 p. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470095067>. ISBN 9780470095041.
- [140] MOTT, N.F. Conduction in Glasses Containing Transition Metal Ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 1, n. 1, p. 1-17, dez. 1968. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309368900021>.

- [141] AUSTIN, I. G.; MOTT, N. F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. **Advances in Physics**, v. 18, n. 71, p. 41-102, jan. 1969. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018736900101267>.
- [142] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. **Annals of Physics**, v. 8, n. 3, p. 325-342, 1 nov. 1959. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003491659900028>.
- [143] ELLIOT, S. R. A. C. conductivity due to intimate pairs of charged defect centres. **Solid State Communications**, v. 27, n. 8, p. 749-751, 1 ago. 1978. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109878906890>.
- [144] POLLAK, M.; PIKE, G. E. ac Conductivity of Glasses. **Physical Review Letters**, v. 28, n. 22, p. 1449-1451, 29 maio 1972. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.28.1449>.
- [145] DYRE, J. C. A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids. **Physics Letters A**, v. 108, n. 9, p. 457-461, abr. 1985. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0375960185900398>.
- [146] CHICON, R.; ORTÚÑO, M.; POLLAK, M. Hardening of the Coulomb gap by electronic polarons. **Physical Review B**, v. 37, n. 18, p. 10520-10525, 15 jun. 1988. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.10520>.
- [147] CHAMBERLIN, R.V.; KINGSBURY, D.W. Non-Debye and non-Arrhenius primary response of liquids, glasses, polymers and crystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 172-174, p. 318-326, set. 1994. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309394904502>.
- [148] FUNKE, K. Jump relaxation in solid electrolytes. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 22, n. 2, p. 111-195, jan. 1993. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079678693900029>.
- [149] DYRE, J. C.; SCHRØDER, T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 873-892, 1 jul. 2000. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.873>.
- [150] DYRE, J. C.; SCHRØDER, T. B. Hopping Models and ac Universality. **physica status solidi (b)**, v. 230, n. 1, p. 5-13, mar. 2002. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3951\(200203\)230:1<5::AID-PSSB5>3.0.CO;2-J](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-3951(200203)230:1<5::AID-PSSB5>3.0.CO;2-J).
- [151] CHAUHAN, S. *et al.* Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in Bismuth-Modified Lithium Lead Borate Glasses. **Journal of Electronic Materials**, v. 52, n. 12, p. 7952-7961, dez. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11664-023-10753-8>.
- [152] ATTA A. A. *et al.* On the Electric and Dielectric Properties of Some Boro-Lead Sulphate Glasses. **Glass Physics and Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 187-201, jun. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1134/S108765962203004X>.

- [153] MARIJAN, S.; PAVIĆ, L. Solid-state impedance spectroscopy studies of dielectric properties and relaxation processes in $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 31, n. 1, p. 186-196, jan. 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s12613-023-2744-0>.
- [154] CRAMER, C. *et al.* New Mixed Alkali Effect in the ac Conductivity of Ion-Conducting Glasses. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 26, p. 266601, 23 dez. 2003. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.266601>.
- [155] ROLING, B.; INGRAM, M. D. Mixed alkaline-earth effects in ion conducting glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 265, n. 1, p. 113-119, 2 mar. 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309399008996>.
- [156] PANT, M.; KANCHAN, D.K.; GONDALIYA, N. Transport properties and relaxation studies in BaO substituted $\text{Ag}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ glass system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, n. 1, p. 98-104, maio 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408009255>.
- [157] EL-DESOKY, M. M.; HANNORA, A. E. Dielectric Relaxation and Impedance Spectroscopy of $30\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ Glass. **Glass Physics and Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 487-496, nov. 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1134/S1087659620060073>.
- [158] HAJRA, S. *et al.* Processing, dielectric, impedance spectroscopy of electronic material: $(\text{Pb}_{0.92}\text{Ga}_{0.08})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})_{0.98}\text{O}_3$. **International Journal of Students' Research in Technology & Management** v. 6, n. 3, p. 18-27, 18 out. 2018. Disponível em: <https://mgesjournals.com/ijstrtm/article/view/ijstrtm.2018.633>.
- [159] DHANKHAR, S. *et al.* Electrical conductivity and modulus formulation in zinc modified bismuth boro-tellurite glasses. **Indian Journal of Physics**, v. 90, n. 9, p. 1033-1040, set. 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12648-016-0850-9>.
- [160] DAHIYA, S. *et al.* Conductivity and modulus formulation in lithium modified bismuth zinc borate glasses. **Solid State Sciences**, v. 55, p. 98-105, maio 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S129325581630036X>.
- [161] WILLIAMS, G.; WATTS, D. C. Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function. **Transactions of the Faraday Society**, v. 66, p. 80, 1970. Disponível em: <https://xlink.rsc.org/?DOI=tf9706600080>.
- [162] DUTTA, A.; GHOSH, A. Effect of alkaline-earth ions on the dynamics of alkali ions in bismuthate glasses. **Physical Review B**, v. 72, n. 22, p. 224203, 7 dez. 2005. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.224203>.
- [163] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 96 p. ISBN 858843413X.
- [164] HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-06710-9>. ISBN 978-3-642-05593-5.

- [165] GALSTYAN, A. **The Role of Glass Modifiers in The Solubility of Tm^{3+} Ions in As_2S_3 glasses**. Laval, Québec, Canada, 2016. 123 p. Disponível em: <<https://corpus.ulaval.ca/server/api/core/bitstreams/02ebb72f-2f63-49bb-bfe1-49e6b00b1918/content>>.
- [166] NASCIMENTO, M. L.F. *et al.* Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 40-42, p. 3296-3308, out. 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230930500623X>>.
- [167] 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, n. 1, p. 9-20, 1 jun. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309303000814>>.
- [168] PRADO, E. D. **Sistema de aquecimento controlado para caracterização elétrica de sólidos**. Universidade Federal da Grande Dourados, 2020. Disponível em: <<http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/4610>>.
- [169] BERGMAN, R. General susceptibility functions for relaxations in disordered systems. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 3, p. 1356-1365, 1 ago. 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.373824>>.
- [170] VAISH, R.; VARMA, K. B. R. Dielectric properties of $Li_2O-3B_2O_3$ glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 6, p. 064106, 21 set. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3225583>>.
- [171] ŁAPIŃSKI, M. *et al.* Thermal Instability of Gold Thin Films. **Coatings**, v. 13, n. 8, p. 1306, 25 jul. 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-6412/13/8/1306>>.
- [172] CHU, J. *et al.* Annealing temperature dependence of mechanical and structural properties of chromium-gold films on the silica glass substrate. **Thin Solid Films**, v. 774, p. 139849, jun. 2023. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609023001797>>.
- [173] KHALAVKA, Y. *et al.* Enhanced Thermal Stability of Gold and Silver Nanorods by Thin Surface Layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 35, p. 12886-12889, 1 set. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp075230f>>.
- [174] YU, B. *et al.* Thermal Stability and Crystallization Processes of $Pd_{78}Au_{4}Si_{18}$ Thin Films Visualized via In Situ TEM. **Nanomaterials**, v. 14, n. 7, p. 635, 5 abr. 2024. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/14/7/635>>.
- [175] WU, S. *et al.* High Thermal Stability Gold Nanorods Included Alumina Film Prepared by a Dip-lifting Method. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 37, n. 2, p. 202-205, abr. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11595-022-2518-y>>.
- [176] BHATTA, U. M.; KHUSHALANI, D.; SATYAM, P. V. Thermal stability of gold-PS nanocomposites thin films. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, n. 4, p. 595-599, jul. 2011. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s12034-011-0232-z>>.

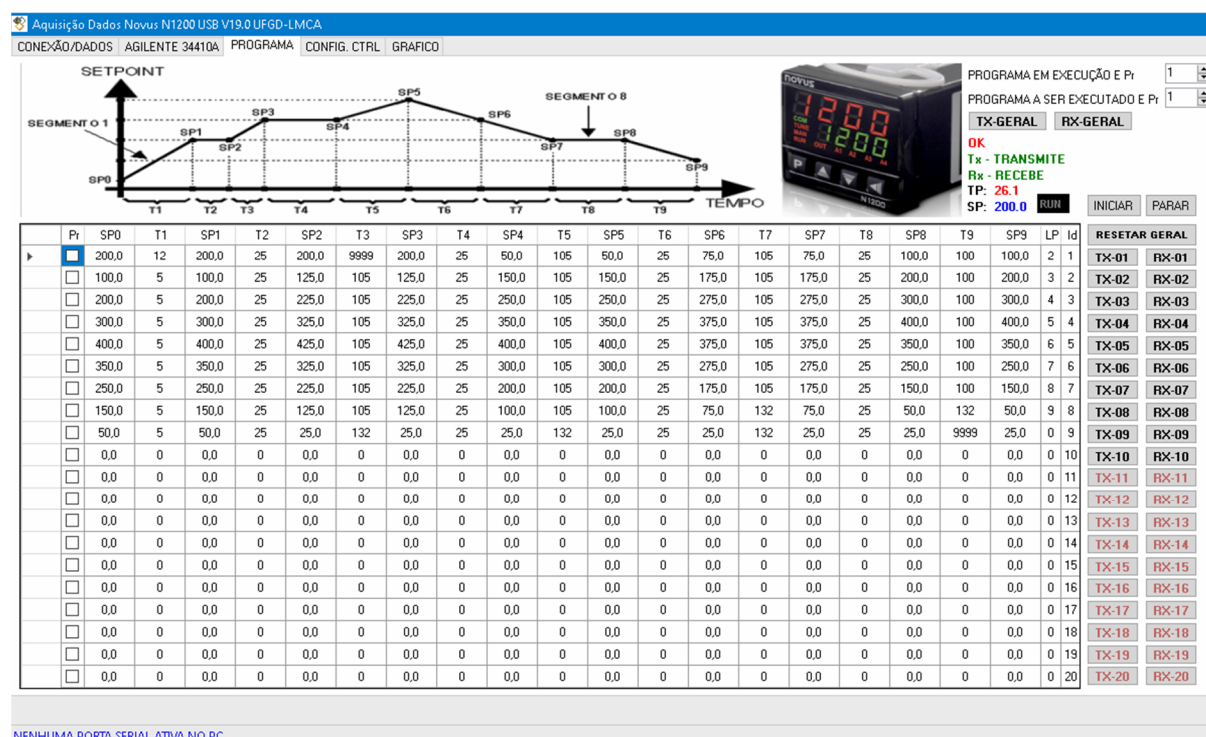
- [177] ELLIOTT, S. Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting amorphous solids. **Solid State Ionics**, v. 70-71, p. 27-40, maio 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167273894902844>>.
- [178] ROGGERO, A *et al.* Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. electrochemical impedance spectroscopy study. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 116-124, maio 2019. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468619304013>>.
- [179] WÓJCIK, N.A. *et al.* Electrical properties of Na₂O-CaO-P₂O₅ glasses doped with SiO₂ and Si₃N₄. **Solid State Ionics**, v. 325, p. 157-162, nov. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273818303278>>.

ANEXO - SISTEMA DE AQUECIMENTO CONTROLADO

Para a realização dos experimentos de espectroscopia de impedância em função da temperatura foram feitos ajustes ao sistema de aquecimento controlado previamente construído em nosso Laboratório de Materiais Cerâmicos Avançados (LMCA/UFGD) como parte do trabalho de mestrado do autor deste texto [168]. Inicialmente, o Software de Aquisição Dados AGILENT/NOVUS N1200 USB V16.0 UFGD-LMCA na aba “PROGRAMA” [168] foi atualizado para a versão “V19.0” apresentada na Figura 31. Desta forma foi possível acrescentar algumas funcionalidades necessárias para gerar uma rampa completa, variando em passos de 25 °C iniciando a subida de 25 °C até 500 °C e a descida até 25 °C, em programação de forma remota em um único programa. Foram ativadas dez linhas da tabela, sendo possível programar, enviar e receber separadamente cada linha do software ao controlador NOVUS 1200.

Considerando que o tempo completo da execução da rampa de temperatura do controlador do forno na subida/descida pode ser longo, a automatização facilitou o controle remoto do sistema do forno e a implementação ativada de 10 linhas de tabela permitiu estabelecer os tempos de cada etapa da rampa do forno e as definições das programações de tempo do impedancímetro *Solartron SI 1260*, de forma sincronizada.

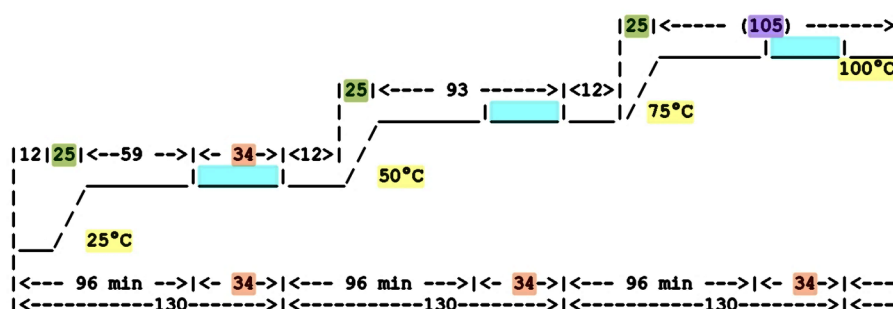
Figura 31 - Impressão da tela do Software de Aquisição Dados AGILENT/NOVUS N1200 USB V19.0 UFGD-LMCA aba “PROGRAMA”, complementação da programação remota do controlador.



Para se obter a sincronia na automatização das medidas de impedância foi verificado que o impedancímetro levava aproximadamente 34 min para executar uma série de três leituras da impedância, executadas em uma isoterma para sistematização dos resultados.

Já com relação aos tempos de execução do forno, configurado a uma taxa de variação $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ na rampa de subida/descida em passo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ com intervalo subida de 25 até $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ e descida de 425 até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi verificado o tempo de 96 min entre o fim de uma medida elétrica, nova rampa e o tempo de estabilização da temperatura posterior até a próxima medida. Assim, com base nestes valores, foi possível definir os tempos de cada etapa da rampa, detalhada na Figura 32.

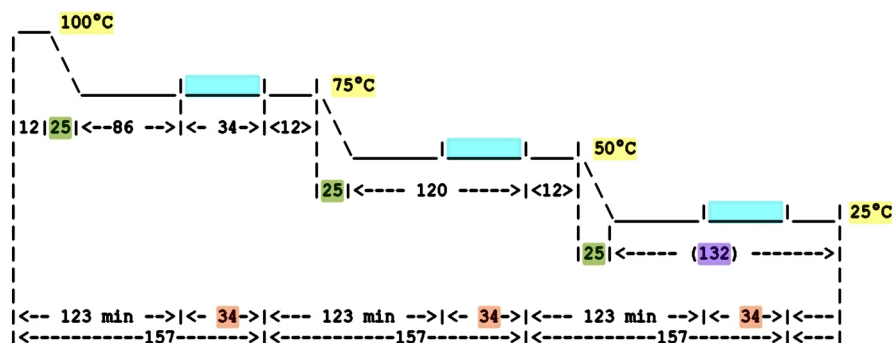
Figura 32 - Padronização dos tempos em minutos da rampa de subida/descida em passo de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, taxa de variação da rampa $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, intervalo de subida para 25 até $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ e descida de 425 até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Note que foi identificado que o impedancímetro apresentava alguns segundos de adiantamento/atraso no tempo de aquisição, provavelmente devido a erros de leitura durante a aquisição dos dados, portanto, foi necessário definir uma margem de tempo de segurança de 12 min após a última leitura, para garantir que as medidas de impedância fossem realizadas em isotermas bem definidas mesmo em situações de tempos acrescidos por ocasião de atrasos.

Outro detalhe experimental surge do fato do forno não possuir um sistema de resfriamento forçado e a taxa da rampa de descida não ser linear em toda a extensão de trabalho. De $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a variação da temperatura é muito próxima do linear, para uma taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, contudo, para a finalização das medidas no resfriamento do forno em temperaturas menores que $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ alguns ajustes adicionais tiveram que ser estabelecidos. Ao atingir o patamar de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ é necessário mudar o tempo da estabilização, quando desce para os patamares de temperatura inferiores, passando de 96 min para 123 min o tempo necessário para realizar a estabilização térmica. A Figura 33 mostra os detalhes de tempo de cada etapa da rampa.

Figura 33 - Padronização dos tempos em minutos da rampa de subida em passo de 25 °C, taxa de variação da rampa 1 °C/min, intervalo de descida (100 °C até 25 °C).



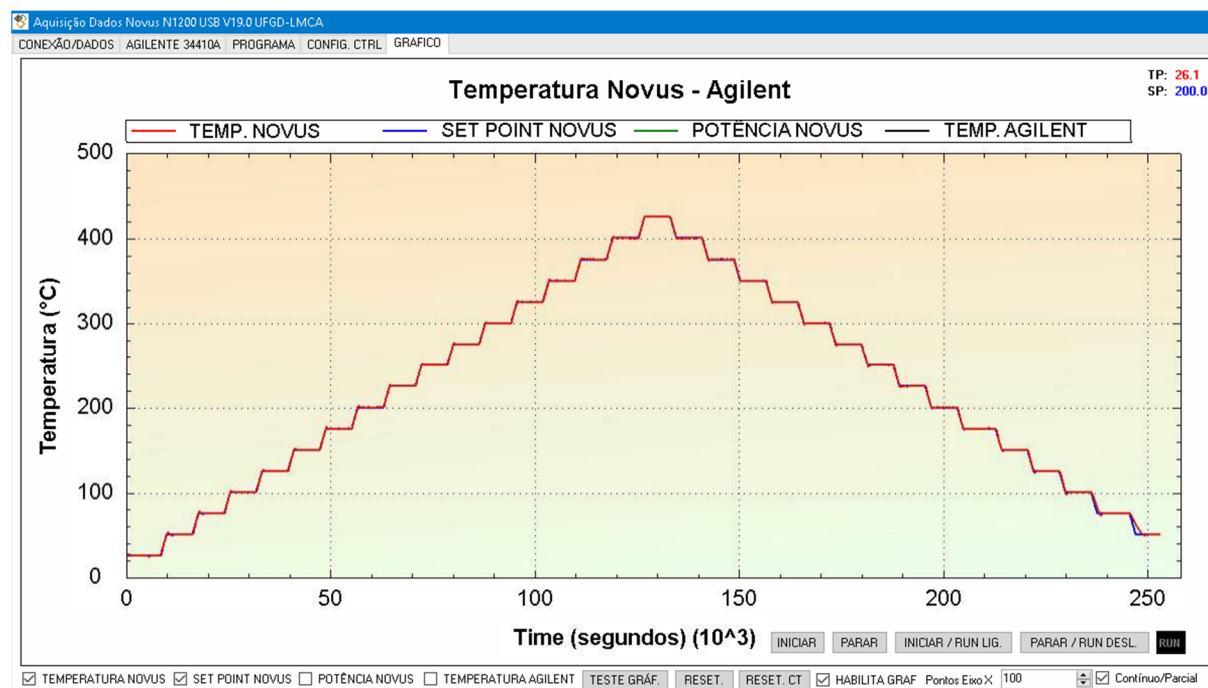
Na Tabela 7 são apresentados os valores completos de programação efetuada no controlador NOVUS via software do sistema remoto para a execução das rampas e patamares. Todas as rampas foram executadas em 1 °C/min, os degraus da rampa em passos de 25 °C, tanto para descida e subida, em um faixa de trabalho de 25 °C a 425 °C. Para estes parâmetros o tempo total de execução de todas as rampas e patamares é de aproximadamente 72 horas. A Figura 34 apresenta o gráfico de execução em tempo real, da temperatura do forno conforme programação definida na Tabela 7.

Tabela 7 - Exemplo de programação das rampas e patamares no software controlador do forno.

SP0	T1	SP1	T2	SP2	T3	SP3	T4	SP4	T5	SP5	T6	SP6	T7	SP7	T8	SP8	T9	SP9	LP	Id
25	12	25	25	25	105	25	25	50	105	50	25	75	105	75	25	100	100	100	2	1
100	5	100	25	125	105	125	25	150	105	150	25	175	105	175	25	200	100	200	3	2
200	5	200	25	225	105	225	25	250	105	250	25	275	105	275	25	300	100	300	4	3
300	5	300	25	325	105	325	25	350	105	350	25	375	105	375	25	400	100	400	5	4
400	5	400	25	425	105	425	25	400	105	400	25	375	105	375	25	350	100	350	6	5
350	5	350	25	325	105	325	25	300	105	300	25	275	105	275	25	250	100	250	7	6
250	5	250	25	225	105	225	25	200	105	200	25	175	105	175	25	150	100	150	8	7
150	5	150	25	125	105	125	25	100	105	100	25	75	132	75	25	50	127	50	9	8
50	5	50	25	25	132	25	25	25	132	25	25	25	132	25	25	25	9999	25	0	9

Após a execução da rampa a temperatura média em cada isoterma foi avaliada no intervalo de 34 min de estabilidade térmica dos patamares de temperatura do forno usados para a medição de impedância, correspondendo a aproximadamente 2040 pontos de amostragem de temperatura para cada patamar. Os dados de valor médio de temperatura para cada isoterma bem como a faixa de oscilação entre valores mínimos e máximos atingidos são apresentados na Tabela 1 na Seção 3.2.4.

Figura 34 - Impressão da tela do Software de Aquisição Dados AGILENT/NOVUS N1200 USB V19.0 UFGD-LMCA aba “GRÁFICO”, visualizando a rampa de subida e descida, produzido pelo sistema controlado durante a aquisição de dados.



O último passo foi realizar as configurações no software do impedancímetro para trabalhar de forma síncrona com o forno. Para isso foram definidos três laços sequenciais no Software de medidas SMaRT V3.3.1 Impedance Measurement Solartron Analytical. Primeiro um laço com dezessete repetições, para os dezessete patamares de rampa de subida, com um tempo de espera de 96 min e 34 min de aquisição da impedância. O segundo laço com treze repetições, para os treze patamares de rampa de descida, com um tempo de espera de 96 min e 34 min de aquisição da impedância. Por fim, um terceiro laço com três repetições de 123 min e 34 min de aquisição da impedância, como resumido abaixo:

- Laço-1 (subida) (17 vezes): (96 min + 34 min) $\rightarrow 17 \times 130$ min
- Laço-2(descida) (13 vezes): (096 min + 34 min) $\rightarrow 13 \times 130$ min
- Laço-3(descida) (3 vezes): (123 min + 34 min) $\rightarrow 03 \times 157$ min